

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 10 月 4 日 (04.10.2001)

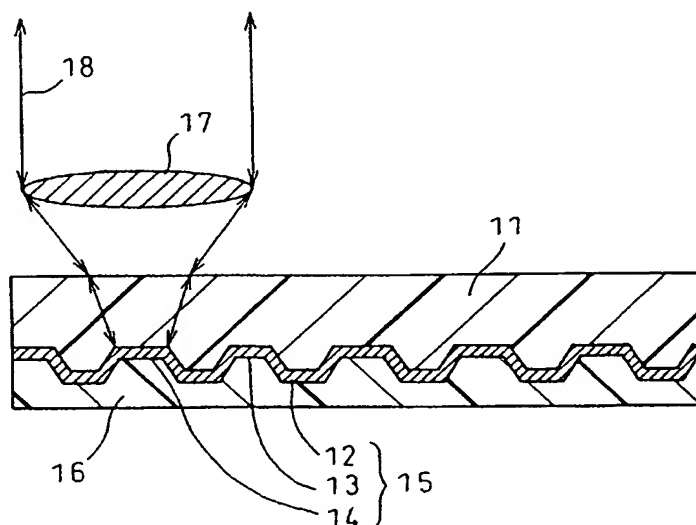
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/73780 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: G11B 7/24, C08J 5/18 // C08L 101:00, 69:00 (UCHIYAMA, Akihiko) [JP/JP]. 串田 尚 (KUSHIDA, Takashi) [JP/JP]. 辻倉正一 (TSUJIKURA, Masakazu) [JP/JP]: 〒191-0065 東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社 東京研究センター内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/02692
- (22) 国際出願日: 2001 年 3 月 29 日 (29.03.2001) (74) 代理人: 石田 敬, 外 (ISHIDA, Takashi et al.): 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37 森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CA, CN, ID, JP, KR, SG, US.
- (30) 優先権データ:  
特願2000-90777 2000 年 3 月 29 日 (29.03.2000) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).  
特願2000-238249 2000 年 8 月 7 日 (07.08.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 帝人株式会社 (TEIJIN LIMITED) [JP/JP]: 〒541-0054 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号 Osaka (JP). 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 内山昭彦
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROTECTIVE COAT FOR OPTICAL RECORDING MEDIUM AND OPTICAL RECORDING MEDIUM

(54) 発明の名称: 光記録媒体用保護膜および光記録媒体



(57) Abstract: A protective coat for an optical recording medium, characterized in that it comprises one sheet of transparent film comprising a thermoplastic resin and exhibits a phase difference of 15 nm or less and K value of 40 nm or less both at a wavelength of 550 nm, a glass transition temperature of 120°C or higher and a water absorptivity of 1 wt % or less, wherein  $K = [n_z - (n_x + n_y)/2] \times d$  where  $n_x$ ,  $n_y$  and  $n_z$  represent refractive indexes in the direction of x, y and z axes, respectively, of the transparent film and d is a thickness of the transparent film: an optical recording medium characterized in that it comprises a substrate and, formed thereon, an information recording layer and the above protective film, and the incidence of a light is carried out from the protective film side.

[続葉有]

WO 01/73780 A1



---

(57) 要約:

熱可塑性樹脂からなる 1 枚の透明フィルムからなる保護膜であって、波長 550nm における位相差が 15nm 以下、および 550nm における K 値が 40nm 以下であり、ガラス転移点温度が 120℃ 以上、吸水率が 1 重量 % 以下である、光記録媒体用保護膜。

(ここで、K 値は  $K = [n_z - (n_x + n_y) / 2] \times d$  (式中、 $n_x$ ,  $n_y$ ,  $n_z$  は透明フィルムの三次元屈折率でそれぞれ x 軸、y 軸、z 軸方向の屈折率であり、d は透明フィルムの厚さである。) で計算される値である。)

また、基材上に情報記録層と上記保護膜を有し、該保護膜側から光入射される光記録媒体。

## 明 細 書

## 光記録媒体用保護膜および光記録媒体

## 発明の技術分野

本発明は光記録媒体に用いられる光記録用保護膜およびそれを用いた光記録媒体に関する。

## 背景技術

コンピュータ用、オーディオ用、ビデオ用等各種情報を記録する光記録媒体として、その再生記録を光照射によって行う各種の光学記録媒体があるが、例えば、コンパクトディスクや、書換え型の光磁気ディスク、相変化ディスク等においては、これら記録媒体を構成する情報記録層に、データ情報、トラッキングサーボ信号等の記録がなされる位相ピット、プリグループ等の微細な凹凸の溝が形成されている。

従来、光記録媒体の一例として、再生専用の光ディスクの構造を、図1によって説明する。

図1に、従来の一般的な光記録媒体10の概略断面図を記す。図4に示されるように、この光記録媒体10は、透明基板11の一方の面に、案内溝12または情報ピット13等の微細凹凸が、そしてこの微細凹凸を覆って反射膜14が成膜されて情報記録層15を形成し、この反射膜の外側に、該情報記録層に対する機械的耐久性等のための保護膜16が形成された構造を有するものである。図4に示す光記録媒体10においては、透明基板11を透過して、案内溝12または情報ピット13に、再生ピックアップ用の対物レンズ17で集光されたレーザー光18が照射され、情報の記録再生が行われる。

一般にこの透明基板はポリカーボネート等の高分子からなる円盤状の射出成形体を用いられている。

しかし、近年の高度情報化に伴い、光学記録媒体の記録情報量の増大化が要求されている。この問題を解決する為の方策としては、1. 対物レンズの開口数NAを大きくする、2. トラックピッチを狭くする、3. 照射光の波長を短くして最短ピット長を短くする等が提案され、情報記録層を複数層積層した構造の、多層構造を有する光記録媒体、例えばDVD (Digital Versatile Disc) があり一部実用化されるようになっている。

一例を挙げると、トラックピッチについてはコンパクトディスクが $1.6\mu\text{m}$ 程度であるのに対し、DVDは $0.74\mu\text{m}$ 程度である。記録波長はコンパクトディスクが $780\text{nm}$ であるのに対し、DVDは $650\text{nm}$ となっているものが主流となっている。情報の記録や再生を行うための対物レンズの開口数NAについてはコンパクトディスクが0.5であるのに対し、DVDは0.6である。

さらに該DVD 以上の高記録密度の光記録媒体を実現させるために、記録波長を更に短波長化して緑色から青色のレーザー光を適用したり、対物レンズの開口数NAの増大化が検討されている。

光記録媒体の高記録密度化が進展するにつれ、対物レンズを介して情報記録層に照射されるレーザー光のスポット径はさらに絞る必要がある。この結果として、情報信号の位置は、光ディスクの表面に近くなる。すなわち、光ディスクの情報の記録や再生を行うための光照射をする層、すなわち透明基板の厚さを薄くする必要がある。このことは、以下の関係式からも明らかである。

$f = D / (2NA)$ 、 $f > WD$  (但し、 $f$  は対物レンズの焦点距離、 $D$  は対物レンズの有効径、 $NA$  は対物レンズの開口数、 $WD$  は対物レンズの上下作動距離を示す)。また、焦点深度  $= \lambda / (NA)^2$ 、スキ

ユー許容度 $=\lambda/(NA)^3$ 、厚さムラ許容度 $=\lambda/(NA)^4$ とする。

以上のことから、対物レンズが光記録媒体と衝突しないように、所定の距離を確保しつつ、対物レンズの開口数NAを0.5~0.85にした場合の、それぞれの光記録媒体のレーザー光の照射面と情報記録層との距離、すなわち透明基板の厚さは、例えば、NA=0.5のとき、透明基板の厚さは1.2mmである。また、NA=0.6のとき、透明基板の厚さは0.6mmであり、NA=0.75のとき、透明基板の厚さは0.3mm、さらにNA=0.85のとき、透明基板の厚さは0.1mmと、対物レンズの開口数NAを大きくすると、透明基板の厚さをそれに応じて薄くする必要が生じる。

しかしながら、光記録媒体の機械的強度は、その厚さの3乗に比例するという関係が一般に知られており、上述したことから対物レンズの開口数NAの増大化に伴い、透明基板の厚さを薄くすると、上述したように射出成形により光ディスク用基板を作製する場合には、配向歪や熱応力歪の影響により基板の変形が大きくなったり、光学的な異方性が大きくなる等の問題が生じる。

そこで、この問題を回避する為に、図1の保護膜側から光を入射する方法が提案されている。以下、本発明ではこの保護膜側から光を入射する方式を「膜面入射方式」、前述の図1に記したような透明基板側から光を入射する方式を「基板入射方式」と呼ぶ。

膜面入射方式においては、保護膜の厚みを先述の基板入射方式の透明基板の厚みと同等にする必要があるが、例えば、対物レンズNA=0.85のときでさえ、保護膜の厚さは0.1mmにする必要がある。このような保護膜を情報記録層上に形成する方法としては、光硬化性樹脂等をスピコート法等により形成する方法、または透明フィルムを粘着層を介して情報記録層と貼り合わせる方法等がある。光硬化性樹脂等をスピコート法等により形成する方法では、0.1mm程

度の膜をこの方法で形成するには膜厚むら等の問題があり、一方、透明フィルムを粘着層を介して貼り合わせる方法では、透明フィルムの光学的な異方性に問題があった。

上述したように、光記録媒体の高密度化により、対物レンズのNAが大きくなるにつれ、膜面入射方式においても保護膜に入射する光のうち保護膜の法線方向からずれて斜めに入射する光の割合が多くなる。一般に、光記録媒体に用いる光源はレーザーであり、これに用いられる光ピックアップ系は偏光を用いているので、保護膜における光学的異方性の存在は、ノイズ要因になることが知られている。

一般に膜面入射方式における保護膜として用いられる透明フィルムは、成形性の点で有利であることから、熱可塑性高分子からなるものであり、市販のビスフェノールAを重縮合した単位を有するポリカーボネートやノルボルネン系樹脂等を利用することが提案されている。

しかしながら、従来の膜面入射方式の光記録媒体に用いる保護膜の光学的異方性はあまり考慮されないか、考慮される場合にも保護膜平面内の二次元的な光学的異方性が考慮されるにすぎなかった。しかし、本発明者らは、膜面入射方式の光記録媒体において記録密度をさらに上昇させようとするすると光の入射角が大きくなって、保護膜平面内のみならず保護膜の膜厚方向の光学的異方性も問題になることに気付くと共に、従来の保護膜では保護膜平面内の光学的異方性を小さくすることは可能だが保護膜の膜厚方向の光学的異方性を小さくすることは困難であることも見出した。

また、日本特許第2774114号及び特開昭62-240901号公報には正の複屈折を有するポリマーと負の複屈折を有するポリマーの混合物、あるいは正の複屈折を有するホモポリマーを形成

し得るモノマーと負の複屈折を有するホモポリマーを形成し得るモノマーとから形成されたコポリマーからなる非複屈折性材料が一般的に開示されている。しかし、これらの非複屈折性材料は本発明のような光記録媒体用保護膜における複屈折性を検討したものではなく、また複屈折性も二次元的な検討にすぎず、三次元的な複屈折性まで検討したものではない。

また、特開平 2 - 3 0 4 7 4 1 号公報はビス（ヒドロキシフェニル）フルオレン化合物をから誘導されたポリカーボネート樹脂を射出成形して光記録媒体の基材として用いることを開示している。しかし、これは本発明のように光記録媒体用保護膜として検討されたものではなく、また基板入射方式光記録媒体なので膜面入射方式光記録媒体用の保護膜で問題となる三次元的な複屈折異方性を検討したものではない。

そこで、本発明は、このような従来技術の課題に鑑みて、保護膜平面内のみならず保護膜の膜厚方向の光学的異方性も小さい光記録媒体用保護膜として好適な、特に短波長レーザーにも対応できる光記録媒体用保護膜を提供することを目的とするものである。

#### 発明の開示

上記課題を解決するような光記録媒体用保護膜を開発するために、耐熱性、吸水性の材料として優れている芳香族環または脂肪族環などの環式構造を主鎖に有するポリマーを中心に、高分子構造等について鋭意検討したところ、1枚の熱可塑性樹脂からなり、耐熱性などの必要な物性と共に特定の波長分散性を持つ透明フィルムが光記録装置において光記録媒体用保護膜として好適に使用できることを見出した。かかる透明フィルムは熱可塑性樹脂からなるので均一性かつ生産性に優れるものである。

本発明の光記録媒体用保護膜はガラス転移点温度が120℃以上、吸水率が1重量%以下であることが必要である。これらの物性値を満たさない保護膜では、光記録媒体用保護膜として実用できないからである。

また、前述のように、膜面入射方式の光記録媒体用の保護膜として用いられる透明フィルムは、光学的な異方性が小さいものが求められる。特に、先述したように対物レンズのNAが大きくなると、保護膜に斜めに入射する光の割合が増える為、三次元的な屈折率の異方性も小さい方が好ましい。三次元的な屈折率の異方性は、R(550)とK(550)で表現可能だが、一般に検討されている熱可塑性樹脂からなる透明フィルムは、R(550)は例えば、絶対値で10nm以下のものが実現できるが、K(550)は絶対値で40nm以下にすることが生産の点で困難となっている。例えば、市販のビスフェノールAを重縮合した単位を有するポリカーボネートを溶液キャスト製膜法または熔融押出し法にてフィルム製膜したものは、R(550)は10nm以下に出来ても、R(550)は絶対値で50nm以下にすることは困難である。無理にR(550)を小さくしようとしてもフィルム面内でむらが発生したり、極端に生産性が悪くなってしまう等の問題があり、現実に入手可及なR(550)、K(550)がいずれも絶対値で小さい透明フィルムを得ることは甚だ困難であった。

K(550)の定義から考えて、これが大きいとは膜厚方向の屈折率が、面内方向の屈折率と大きく異なっているためで、これは、例えば、フィルム熔融成形時の流動配向や、溶液キャスト製膜であれば、キャスト直後の溶媒蒸発時の流動配向やその後の工程である乾燥工程で、フィルムのしわ等を無くす為にフィルムに張力をかけざるを得ないこと等が主な原因となっている。しかし、これらの製膜工程を改善することによるK値の低減には限界があり、他の特性、



例えば表面平坦性や膜厚むら、光学的なむら等の両立が難しいといった問題や極端に生産性が悪くなるといった問題が生じてしまう。

従って、透明フィルムのK（550）を根本的に低減するには、高分子の構造について検討する必要がある、特にR（550）、K（550）値がいずれも非常に小さくなるような構造を有する高分子が求められる。

また、上述した光学異方性は位相差（nm）で表現したが、この位相差は一般に角度でも表現することが出来る。このとき、角度で表現した位相差R1とnmを単位とした位相差R2の換算式は、 $R1（度） = （R2（nm） / \lambda） \times 360$  で表される。（ $\lambda$ は位相差測定波長）光記録媒体用の保護膜が持っている位相差R1の大きさが、直接読み出し光の偏光に影響を与える。すなわち、R2が使用する位相差測定波長に対して常に一定の値であった場合、短波長側になればなるほど、R1は大きくなってしまう。昨今の高密度記録化の要請に基づきレーザー光の短波長化が進んでいることから、すなわち、このR2で表記される位相差は短波長ほど小さいことが好ましいということになる。しかし、通常の高分子材料からなる透明フィルムはいずれも、R2が短波長になると大きくなってしまうものが普通であり、耐熱、耐水性に優れ、かつ実用に耐えるようなそのような特性を有するフィルムは存在していなかった。なお、特に断りが無い場合には本明細書中の位相差とはnmを単位としたものを指すこととする。

本発明でいうところの短波長レーザーの波長とは、従来のCD等に用いられてきた780nm近傍のものよりも波長が短い、例えば、650, 530, 400nm等の波長を発振するレーザーを言う。

本発明は、光記録媒体用保護膜として好適な光学異方性の小さい光記録媒体用保護膜、特に短波長レーザーに対応できる光記録媒体用保護膜を提供すべく鋭意検討した結果、必要に応じて膜の製造条

件を考慮して材料を特別に選択することにより、光記録媒体用保護膜として好適なガラス転移点温度および吸水率の条件を満たし、かつ三次元光学異方性が十分に小さい光記録媒体用保護膜を製造することが可能であること、またこの保護膜は基板入射方式と比べて高密度記録化を可能とする膜面入射方式の光記録媒体の保護膜として必要な物性および望ましい光学特性を有していること、従って膜面入射方式の光記録媒体の実用化に大きく寄与することを見出し、本発明を完成したものである。

従来より、屈折率異方性が正と負の成分を混合又は複合させることにより複屈折率を小さくしようとする試みは行なわれていたが、それは二次元的な複屈折率を小さくすることを主たる目的としているため、三次元的な複屈折率も考慮されることがあったとしても、本発明のように光学記録媒体用保護膜として求められる高いレベルで小さい三次元複屈折率を実現するものではなかった。本発明では以下に述べる原理により特定の正と負の屈折率異方性を持つ成分を混合又は複合することにより、より好ましくは特定の化学成分の組合せを選択使用することにより、そのような高いレベルで小さい三次元複屈折率異方性を光記録媒体用保護膜において実現できることを見い出し、さらにこのような保護膜が今後の膜面入射型光記録媒体用保護膜として求められる望ましい性質を有するものであることを見い出したことを特徴とするものである。

こうして、本発明により提供される光記録媒体用保護膜は、熱可塑性樹脂からなる1枚の透明フィルムからなる保護膜であって、ガラス転移点温度が120℃以上、吸水率が1重量%以下であり、かつ波長550nmにおける位相差が下記式(1)、(2)を同時に満たすことを特徴とする光記録媒体用保護膜である。

$$|R(550)| \leq 15\text{nm} \quad (1)$$

$$|K(550)| \leq 40\text{nm} \quad (2)$$

(上記式中、 $R(550)$  は波長550nmにおける透明フィルムの面内位相差であり、 $K(550)$  は波長550nmにおける透明フィルムの  $K = [n_z - (n_x + n_y) / 2] \times d$  (式中、 $n_x$ ,  $n_y$ ,  $n_z$  は透明フィルムの三次元屈折率でそれぞれ  $x$  軸、 $y$  軸、 $z$  軸方向の屈折率であり、 $d$  は透明フィルムの厚さである。) で計算される値である。)

本発明の光記録媒体用保護膜によれば、光記録媒体において下記の如き意義がある。

即ち、基板入射方式においては、光ピックアップにおける半導体レーザーから出射された光は、通常円偏光に変換された上でレンズを通して出射され、記録媒体の情報記録面において反射され再び光ピックアップに戻るが、偏光ビームスプリッタ等により進行方向を変えられ光検出器に入射される。この際、偏光ビームスプリッタ等により情報記録面より反射された光は元の半導体レーザーには戻らないように設計されている。しかし、何らかの要因により円偏光が変化した場合には、半導体レーザーに戻ってしまう。この光のことを一般に戻り光と呼ぶが、原因はいくつかあるがその1つに基板の複屈折が挙げられている。例えば、書籍『光ディスク技術』(ラジオ技術社、66～75頁、特に73～73頁)に記載されている。基板の複屈折  $\Delta$  (deg.) と戻り光  $I$  との間は以下のような関係となることが知られている。

$$I \propto \sin^2 (\Delta / 2)$$

また、戻り光はノイズの要因になることから極力低減することが望ましいとされている。

膜面入射方式においては保護膜が、基板入射方式における基板に光学的には相当するので、保護膜の複屈折を低減することが必要となる。例えば、仮に75  $\mu\text{m}$  の厚みの保護膜に入った波長 400nm の光

が、保護膜の垂直方向を0度として入射角40度で入ったとすると、保護膜を出射するまでに変化する最大の位相差とR、K値との関係は以下の表のようになる。

計算例	R (nm)	K (nm)	40度入射位相差値 (nm)	40度入射位相差値 (deg.)
1	5	-20	8.6	7.7
2	10	-100	28.1	25.3
3	15	-50	25.9	23.3
4	25	-20	28.7	25.8

計算例1は本発明の場合を仮定しているが、40度入射時の位相差値が他の計算例2～4に比べて非常に小さくなっている。実際は必ずしも40度入射光だけが存在するものではないが、記録媒体の高密度化に伴い、レンズのNAが大きくなる傾向にあるので、保護膜に入射する光の入射角が平均的に見て増大する方向にあり、これが増大すれば、入射偏光が受ける位相差変化は一般に大きくなる。従って、特に大きなNAを用いる膜面入射方式においては、保護膜の三次元屈折率の制御が重要である。K値は保護膜の厚さ方向の光学異方性を反映しており、これを低減することが重要だが、計算例4からも明らかなように、Kだけでも不十分でR値もある値の範囲以下にする必要があることが判る。上記『光ディスク技術』からもわかるように、この保護膜のK、R値で表される光学異方性と記録再生時のノイズは相関があるので、その光学異方性が大きくなるほどノイズが大きくなると考えられる。保護膜の位相差波長分散ゆえに、この位相差は使用する光ピックアップのレーザー光の波長にも依存するが、昨今の短波長半導体レーザーの開発動向も加味して考えると、400～650nm程度の波長のものが広く使われると予測されている。

ので、本発明ではその中間あたりの波長である 550nm の光で保護膜の位相差を定義するのが適当と考えた。 $|R(550)| \leq 15\text{nm}$ 、 $|K(550)| \leq 40\text{nm}$ であれば保護膜の光学異方性による戻り光はほとんど 0 となるので、保護膜の光学異方性によるノイズの発生はほとんど無視できるものと考えられる。

本発明の光記録媒体用保護膜は、上記の如く、本発明の目的に従ってとりわけ特定の材料の選択と必要に応じた膜の製造条件の考慮を意図的に行うことによって、所望の三次元屈折率異方性、ガラス転移点温度、吸水率の特定の物性値を実現できることを見出したものであるが、以下により詳しく、またさらに望ましい物性値について述べる。

本発明においては、保護膜が波長 550nm における位相差が上記式 (1) および (2) を満たすと共に、さらに、波長 450nm, 550nm における位相差が (A) 下記式 (3) および (4) を同時に満たす、(B) 下記式 (3) を満たす、(C) 下記式 (4) を満たす、のいずれかであることが、より好ましい。

$$R(450) / R(550) < 1 \quad (3)$$

$$K(450) / K(550) < 1 \quad (4)$$

(上記式中、 $R(450)$  及び  $R(550)$  はそれぞれ波長 450nm 及び 550nm における透明フィルムの面内位相差であり、 $K(450)$  及び  $K(550)$  はそれぞれ波長 450nm 及び 550nm における透明フィルムの  $K = [n_z - (n_x + n_y) / 2] \times d$  (式中、 $n_x$ ,  $n_y$ ,  $n_z$  は透明フィルムの三次元屈折率でそれぞれ x 軸、y 軸、z 軸方向の屈折率であり、 $d$  は透明フィルムの厚さである。) で計算される値である。)

光記録媒体用保護膜の光学異方性が小さいとは、上記式 (1) 及び (2) を満足することであり、さらに、短波長レーザー光を用いる光記録媒体において好適に用いられる、すなわち、光記録媒体用

保護膜の位相差が短波長ほど小さくなるとは上記式（３）及び／または（４）を満足することをいう。

本発明の保護膜は測定波長380～550nmにおいて透明フィルムの位相差が短波長ほど小さいことが好ましいが、さらに、実用的な観点からは、透明フィルムの波長450nm, 550nm及び650nm における位相差が、下記式（５）及び（６）

$$R(450) / R(550) < 0.95 \quad (5)$$

$$R(650) / R(550) > 1.02 \quad (6)$$

（上記式中、 $R(650)$  は波長650nmにおける透明フィルムの面内位相差である。）

を満たすことが好ましく、さらに好ましくは、

$$R(450) / R(550) < 0.90 \quad (7)$$

$$R(650) / R(550) > 1.03 \quad (8)$$

である。

また、同様にK値も、透明フィルムの波長450nm, 550nm及び650nmにおけるK値が、下記式（９）及び（10）

$$K(450) / K(550) < 0.99 \quad (9)$$

$$K(650) / K(550) > 1.01 \quad (10)$$

（上記式中、 $K(650)$  は波長650nmにおける透明フィルムのK値である。）

を満たすことが好ましく。さらに好ましくは、

$$K(450) / K(550) < 0.95 \quad (11)$$

$$K(650) / K(550) > 1.02 \quad (12)$$

である。

ここで、本発明においては、波長450, 550, 650nm における透明フィルムの位相差およびK値をそれぞれ $R(450)$ 、 $R(550)$ 、 $R(650)$ 、及び $K(450)$ 、 $K(550)$ 、 $K(650)$ と表記する。

透明フィルムの位相差（レターデーション）は、光が厚さ $d$ のフィルムを透過したときにフィルムの配向方向とそれに垂直な方向の光の進行速度（屈折率）の差にもとづく位相の差をいい、配向方向とそれに垂直な方向の屈折率の差 $\Delta n$ とフィルムの厚さ $d$ との積 $\Delta n \cdot d$ で表されることは知られている。

位相差 $\Delta n \cdot d$ は透明フィルムが同一であれば複屈折 $\Delta n$ に比例するので、位相差の波長分散（波長依存性）は複屈折 $\Delta n$ の波長分散（波長依存性）で表わすことができる。

透明フィルムの面内における配向方向の屈折率がそれと垂直な方向の屈折率より大きい場合を、光学的異方性が正といい、逆の場合を光学的異方性が負という。ここで透明フィルムの配向方向は、例えば、フィルムを公知の位相差フィルム製造条件であるガラス転移点温度 $T_g$ 近傍（ $T_g \pm 20^\circ\text{C}$ ）の条件で一軸延伸した場合には、その延伸方向になる。二軸延伸の場合には配向が高くなるように延伸した方向をいう。

なお、本発明において、位相差というときは位相差の絶対値をいう。光学異方性が負の場合には位相差は負であるが、本発明では特にことわらない限り正負の符号は無視する。

また、光学異方性の正負を判断するのに用いる測定光学波長は550nmとする。

本発明によれば、三次元光学異方性が小さい熱可塑性樹脂からなる1枚の透明フィルムは、上記式（1）および（2）を同時に満たす透明フィルムを提供するものであれば特に限定はされないが、材料の選択と必要に応じた膜の製造条件の考慮によって得られ、好適には、下記（a）または（b）の条件を満たす高分子から選択して得るものである。また、この後者の条件（a）または（b）を満たす場合には位相差が短波長ほど小さい透明フィルムが提供される点

で、好ましい光記録媒体用保護膜である。

(a) (1) 正の屈折率異方性を有する高分子のモノマー単位（以下、第1のモノマー単位という。）と負の屈折率異方性を有する高分子のモノマー単位（以下、第2のモノマー単位という。）とを含む高分子から構成されるフィルムであって、

(2) 該第1のモノマー単位に基づく高分子の  $R(450)/R(550)$  は、該第2のモノマー単位に基づく高分子の  $R(450)/R(550)$  よりも小さく、かつ

(3) 正の屈折率異方性を有する、透明フィルム。

(b) (1) 正の屈折率異方性を有する高分子を形成するモノマー単位（以下、第1のモノマー単位という。）と負の屈折率異方性を有する高分子を形成するモノマー単位（以下、第2のモノマー単位という。）とを含む高分子から構成されるフィルムであって、

(2) 該第1のモノマー単位に基づく高分子の  $R(450)/R(550)$  は、該第2のモノマー単位に基づく高分子の  $R(450)/R(550)$  よりも大きく、かつ

(3) 負の屈折率異方性を有する、透明フィルム。

上記 (a) (b) の条件を満たす態様の例として、下記条件 (c) (d) を満たすものがある。

(c) (1) 正の屈折率異方性を有する高分子と負の屈折率異方性を有する高分子からなるブレンド高分子及び／又は正の屈折率異方性を有する高分子のモノマー単位と負の屈折率異方性を有する高分子のモノマー単位とからなる共重合体から構成されるフィルムであって、

(2) 該正の屈折率異方性を有する高分子の  $R(450)/R(550)$



) は該負の屈折率異方性を有する高分子の  $R(450) / R(550)$  よりも小さく、かつ

(3) 正の屈折率異方性を有する、透明フィルム。

(d) (1) 正の屈折率異方性を有する高分子と負の屈折率異方性を有する高分子とからなるブレンド高分子及び／又は正の屈折率異方性を有する高分子のモノマー単位と負の屈折率異方性を有する高分子のモノマー単位とからなる共重合体から構成されるフィルムであって、

(2) 該正の屈折率異方性を有する高分子の  $R(450) / R(550)$  は該負の屈折率異方性を有する高分子の  $R(450) / R(550)$  よりも大きく、かつ

(3) 負の屈折率異方性を有する、透明フィルム。

ここで、正又は負の屈折率異方性を有する高分子とは、正又は負の屈折率異方性を有する透明フィルムを与える高分子をいう。

この透明フィルムが三次元屈折率異方性を小さい材料を提供する理由を以下に記す。このような理由は、測定波長が短いほど位相差が小さくなる必要条件でもある理由でもある。

一般に、高分子 A と高分子 B の二成分からなる高分子ブレンドの複屈折  $\Delta n$  は、以下のように表されることが知られている。(H. Saito and T. Inoue, J. Pol. Sci. Part B, 25, 1629 (1987))

$$\Delta n = \Delta n^0_A f_A \phi_A + \Delta n^0_B f_B \phi_B + \Delta n_F \quad (i)$$

ここで、 $\Delta n^0_A$  : 高分子 A の固有複屈折、 $\Delta n^0_B$  : 高分子 B の固有複屈折、 $f_A$  : 高分子 A の配向関数、 $f_B$  : 高分子 B の配向関数、 $\phi_A$  : 高分子 A の体積分率、 $\phi_B$  : 高分子 B の体積分率 ( $= 1 - \phi_A$ )、 $\Delta n_F$  : 構造的複屈折である。一般に複屈折  $\Delta n$  は  $\Delta n = f \Delta n^0$

で表される。また、 $\Delta n^0$  は二色性赤外分光法と位相差測定等を組み合わせて求めることが出来る。

(i) 式はポリマー A, B 間の電子的な相互作用による分極率の変化は完全に無視しているが、以下でもこの仮定を採用する。また、本発明のような光学用の透明フィルム用途では、光学的に透明であることが要求されることから、ブレンドは相溶ブレンドであることが好ましく、この場合には、 $\Delta n_F$  は非常に小さく無視することが出来る。

次に測定波長が短いほど複屈折が小さくなる透明フィルムについてであるが、この測定波長として、ここでは 450nm, 550nm のみ考えることとする。この光学用の透明フィルムのこれらの波長における複屈折をそれぞれ、 $\Delta n(450)$ 、 $\Delta n(550)$  とすると、 $\Delta n(450) / \Delta n(550) < 1$  と表せる。通常の高分子フィルムからなる位相差フィルムは  $\Delta n(450) / \Delta n(550) > 1$  であることは言うまでもなく、例えばビスフェノール A とホスゲンの重合から得られるポリカーボネートの  $\Delta n(450) / \Delta n(550)$  は 1.08 程度であり、複屈折の波長分散が小さいといわれるポリビニールアルコールでも 1.01 程度である。

この  $\Delta n(450) / \Delta n(550)$  を複屈折波長分散係数とすると、(i) 式を用いて次の様に表される。

$$\begin{aligned} & \Delta n(450) / \Delta n(550) \\ &= (\Delta n^0_A(450) f_A \phi_A + \Delta n^0_B(450) f_B \phi_B) / \\ & \quad (\Delta n^0_A(550) f_A \phi_A + \Delta n^0_B(550) f_B \phi_B) \quad (ii) \end{aligned}$$

ここで、相溶ブレンドであるので  $f_A = f_B$  と仮定すると、(ii) 式は以下のように書き表せる。

$$\begin{aligned} & \Delta n(450) / \Delta n(550) \\ &= (\Delta n^0_A(450) \phi_A + \Delta n^0_B(450) \phi_B) / \end{aligned}$$

$$(\Delta n^0 A (550) \phi A + \Delta n^0 B (550) \phi B) \quad (iii)$$

次に表 1 に記すような仮想的な値を (iii) 式に用いて、複屈折波長分散値について検討した。なお、表 1 では  $\Delta n^0 A (450)$ 、 $\Delta n^0 B (450)$  の代わりに、高分子 A、B 単独の複屈折分散値を記した。

表 1

ケース	$\Delta n^0 A (550)$	$\Delta n^0 B (550)$	$\Delta n^0 A (450) / \Delta n^0 A (550)$	$\Delta n^0 B (450) / \Delta n^0 B (550)$
1	0.2	-0.1	1.01	1.15
2	0.2	-0.1	1.15	1.01
3	0.1	-0.2	1.01	0.15
4	0.1	-0.2	1.15	1.01

式 (iii) は表 1 の値が与えられると  $\phi A$  の関数としてそれぞれ図 5～8 のように表される。ケース 1～4 はそれぞれ図 5～8 に対応する。表 1 では正の屈折率異方性を有する高分子を高分子 A、負のそれを高分子 B としているので、図 5～8 に記した漸近線よりも  $\phi A$  の少ない領域では、ブレンド高分子の光学異方性は負であり、一方、漸近線よりも  $\phi B$  の多い領域は異方性は正である。

図 5～8 より明らかなように、 $\Delta n (450) / \Delta n (550) < 1$  となるためには、表 1 のケース 1、3 のように、正の高分子を複屈折波長分散係数が負のそれよりも小さくかつ該透明フィルムの光学異方性が正であるか、または、ケース 2、4 のように高分子単独の複屈折波長分散係数が負のそれよりも大きくかつ該透明フィルムの光学異方性が負である必要がある。ここでは、代表的な波長として 450nm、550nm を用いたが、他の波長を用いても同様に成立する。

なお、(iii) 式より考察すると、正と負の高分子の複屈折波長分散係数が完全に等しい場合には、本発明の透明フィルムは得られない。

上記考察は、上記式 (i) を基にした考察であるが、後述する実

施例のように実際の系でもこの考え方は非常によく成り立つので、この考え方が正しいことは実施例でも証明される。例えば、後述する実施例においてフルオレン骨格を有するポリカーボネート共重合体では、 $\Delta n(450) / \Delta n(550) < 1$  となるときに、異方性は正であるので、厳密には値は異なるが表 4 のケース 1, 3 に相当し、また、ポリスチレンとポリフェニレンオキサイドのブレンドの場合には、 $\Delta n(450) / \Delta n(550) < 1$  となるときに、異方性は負であるので、厳密には値は異なるが表 1 のケース 2, 4 に相当するものと考えられる。

上記の考察は 2 成分について述べたが、3 成分以上でも上記の考え方は成立する。例えば、正の光学異方性を有する成分が 2 成分と負の異方性を有する成分が 1 成分である系では、正の光学異方性を有する成分の複屈折率値及び複屈折分散値等を正の異方性の 2 成分間の体積分率等で補正し、この 2 成分を 1 成分と見なして上記式 (i) 以下の考察の考え方を適用することが可能である。

また、上記式 (i) に基づく説明は高分子 A, B のブレンドとして説明したが、高分子が異なるモノマー単位を含む共重合体の場合にも上述した考察の考え方は同様に成立し、第 1 のモノマー単位に基づく単独重合体 (高分子 A) と第 1 のモノマー単位と異なる第 2 のモノマー単位に基づく単独重合体 (高分子 B) とから成ると見なして上記の考え方を適用すればよい。

さらに、単独重合体と共重合体との高分子ブレンドあるいは共重合体どうしの高分子ブレンドでも、上述した考察の考え方を同様に適用することができる。即ち、この場合には、高分子ブレンドの成分高分子を構成するモノマー単位に分けて、その高分子ブレンドをそれぞれのモノマー単位からなる単独重合体の集合体と見なし、この集合体を正の光学異方性を有する単独重合体の群からなる成分 A

と負の異方性を有する単独重合体の群からなる成分 B との組合せと見なして、上記の考察を適用すればよい。

例えば、正の光学異方性を有する高分子 X, Y と、負の光学異方性を有するモノマー単位 x, z の共重合体において、x が正の光学異方性を有し、z が負の光学異方性を有する場合には、正の光学異方性を有する成分は、X, Y 及び x からなると考えて、これらの複屈折率値及び複屈折分散値等を正の異方性の 3 成分間の体積分率等で補正して、これらの 3 成分を 1 成分 A とみなし、負の異方性を有する成分はモノマー単位 z からなる重合体 B と見なして、成分 A 及び成分 B について、上記 (i) 以下の考察の考え方を適用すればよい。

なお、第 1 又は第 2 のモノマー単位に基づく単独高分子において、単独高分子がポリカーボネートの場合、ポリカーボネートは一般にジヒドロキシ化合物とホスゲンとの重縮合により得られるので、重合の観点からは、ビスフェノールからなるジヒドロキシ化合物とホスゲンがモノマーになる。このようにポリカーボネートの場合は、モノマー単位はビスフェノールに由来する部分をいい、ホスゲンに由来する部分は含まない。

一般に室温付近で測定された光学弾性係数と、何らかの高分子成形後、フィルム成形の場合には製膜や延伸工程後に発現する位相差を関連付けて議論することが多いが、実際は必ずしも対応するものではない。むしろ、位相差は複屈折とフィルム膜厚との積であり、また複屈折は固有複屈折と配向関数との積であるので、分子設計の立場からはこの固有複屈折と配向関数について考える必要がある。小さい位相差値を有している透明フィルムを生産性よく得る為には、まず、この固有複屈折を小さくすることが重要である。配向関数は高分子の配向に関する因子であるので、これは成形プロセスに依

存すると考えられる。通常フィルムの成形工程として用いられる溶液キャスト製膜工程を考えた場合、固有複屈折が大きいものはプロセスにて配向関数を下げる必要があり、何らかの温度むらや張力むら等の外乱要因があった場合には、これが配向関数の不均一性に繋がり、結果として得られる透明フィルムは位相差の大きいものになる。一方、固有複屈折の小さいものであれば、配向関数に多少むらがあっても、位相差が小さくかつ均一なものが得られると予想される。本発明では固有複屈折が小さい材料を用いている。

#### 発明の実施の形態

本発明における光記録媒体用保護膜は、熱可塑性樹脂からなる1枚の透明フィルムからなり、ガラス転移点温度が120℃以下、吸水率が1重量%以下であり、かつ上記式(1)および(2)を同時に満たすことを特徴としている。好ましくは、さらに上記式(3)および(4)のうち少なくとも一方を同時に満たすことを特徴としている。

なお、上記式(1)、(2)について好ましくは、それぞれ、 $|R(550)| \leq 15\text{nm}$ 、 $|K(550)| \leq 35\text{nm}$ 、より好ましくは $|R(550)| \leq 10\text{nm}$ 、 $|K(550)| \leq 35\text{nm}$ 、さらに好ましくは $|R(550)| \leq 5\text{nm}$ 、 $|K(550)| \leq 20\text{nm}$ である。上記式(1)、(2)では位相差を測定波長550nmで定義しているが、使用するレーザー光の波長で測定して上記値を満足することが好ましい。

上記特性を透明フィルム1枚で満足するための材料に対する原理についてはすでに述べたので、以下具体的な材料について説明する。

透明フィルムはガラス転移点温度が120℃以上である。120℃未満では、耐久試験時等にそりの問題等が発生することがある。また

、吸水率は1重量%以下である。透明フィルムの吸水率が1重量%を超えると光記録媒体用保護膜として実用する上で問題がある場合がある。特に好ましくは0.5重量%以下である。

本発明における透明フィルムは、熱可塑性樹脂からなり、前述したようにブレンド高分子からなるものでも共重合体からなるものでもよい。

透明フィルムを構成する熱可塑性樹脂は特に限定されない。上記の条件を満たすブレンド高分子又は共重合体を用いることが好ましく、耐熱性に優れ、光学性能が良好で、溶液製膜ができる熱可塑性樹脂が好ましい。該熱可塑性樹脂としては、例えばポリアリレート、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリエーテル、ポリスルホン系共重合体、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンなどから1種類又は2種類以上を適宜選択することができる。

ブレンド高分子であれば、光学的に透明である必要があることから相溶ブレンドまたは、各々の高分子の屈折率が略等しいことが好ましい。ブレンド高分子の具体的な組み合わせとしては、例えば負の光学異方性を有する高分子としてポリ（メチルメタクリレート）と、正の光学異方性を有する高分子としてポリ（ビニリデンフロライド）、ポリ（エチレンオキサイド）、ポリ（ビニリデンフロライドーコートリフルオロエチレン）の組み合わせ、正の光学異方性を有する高分子としてポリ（フェニレンオキサイド）と、負の光学異方性を有する高分子としてポリスチレン、ポリ（スチレンーコーラウロイルマレイミド）、ポリ（スチレンーコーシクロヘキシルマレイミド）、ポリ（スチレンーコーフェニルマレイミド）の組み合わせ、負の光学異方性を有するポリ（スチレンーコーマレイン酸無水物）と正の光学異方性を有するポリカーボネートとの組み合わせ、正の光学異方性を有するポリ（アクリロニトリルーコーブタジエン

）と負の光学異方性を有するポリ（アクリロニトリルーコースチレン）との組み合わせ、負の光学異方性を有するポリカーボネートと正の光学異方性を有するポリカーボネートとの組み合わせ等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。特に透明性の観点から、ポリスチレンと、ポリ（2，6－ジメチルー1，4－フェニレンオキサイド）等のポリ（フェニレンオキサイド）との組み合わせ、負の光学異方性を有するポリカーボネート（共重合体）と正の光学異方性を有するポリカーボネート（共重合体）との組み合わせが好ましい。前者の組み合わせの場合、該ポリスチレンの比率が全体の67重量％以上75重量％以下を占めることが好ましい。後者の場合、正の光学異方性を有するビスフェノールAをジオール成分とするポリカーボネートと、ビスフェノールフルオレンをジオール成分とする、フルオレン骨格を主として有するポリカーボネートとを配合してなるものが好ましい。該ビスフェノールフルオレン成分のブレンド体全体における含有率は、10～90モル％が好適である。

また、このようなブレンド高分子の場合、相溶性を改善する目的で相溶化剤等を添加してもよい。

また、共重合体としては例えばポリ（ブタジエン－コーポリスチレン）、ポリ（エチレン－コーポリスチレン）、ポリ（アクリロニトリルーコーブタジエン）、ポリ（アクリロニトリルーコーブタジエン－コーコースチレン）、ポリカーボネート共重合体、ポリエステル共重合体、ポリエステルカーボネート共重合体、ポリアリレート共重合体等を用いることが出来る。特に、フルオレン骨格を有するセグメントは負の光学異方性となり得るため、フルオレン骨格を有するポリカーボネート共重合体、ポリエステル共重合体、ポリエステルカーボネート共重合体、ポリアリレート共重合体等はより好まし

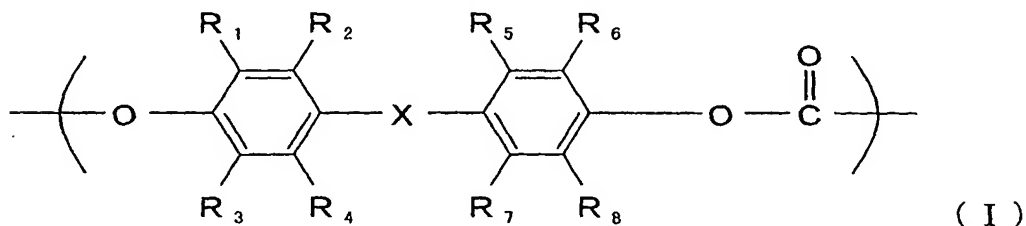


く用いられる。

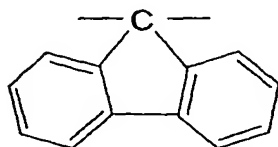
上記高分子材料は、2種類以上の共重合体のブレンド体でもよく、1種類以上の共重合体と上記ブレンド体または他のポリマーとからなるブレンド体であってもよく、2種類以上のブレンド体または共重合体または他のポリマーブレンド体であってもよい。これらの場合、該ビスフェノールフルオレン成分の全体における含有率は、10～90モル%とすることが好適である。

ビスフェノール類とホスゲンあるいは炭酸ジフェニルなどの炭酸エステル形成性化合物と反応させて製造されるポリカーボネート共重合体は透明性、耐熱性、生産性に優れており特に好ましく用いることが出来る。ポリカーボネート共重合体としては、フルオレン骨格を有する構造を含む共重合体であることが好ましい。フルオレン骨格を有する成分は1～99モル%含まれていることが好ましい。

具体的には、下記式 (I)

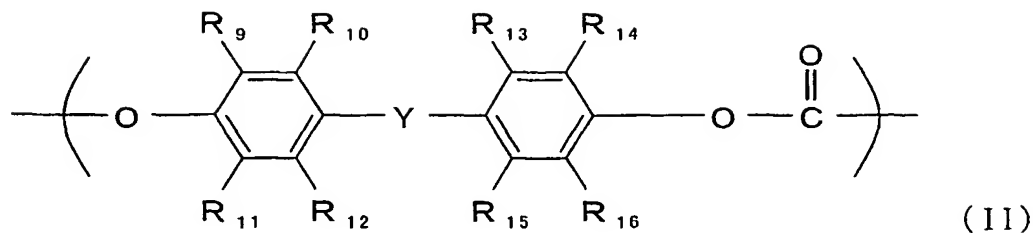


(上記式 (I) において、 $R_1 \sim R_8$  はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子及び炭素数 1～6 の炭化水素基から選ばれる少なくとも一種であり、X は

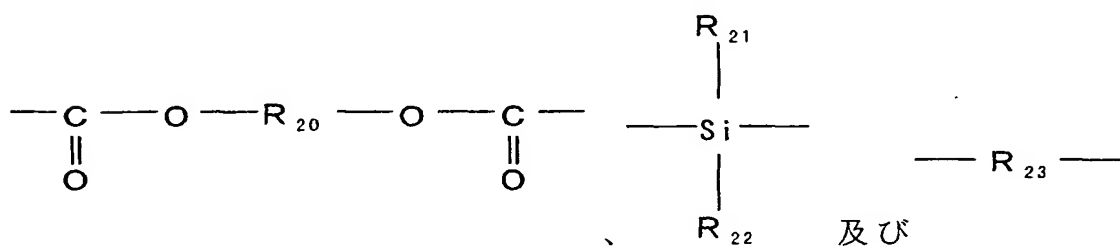
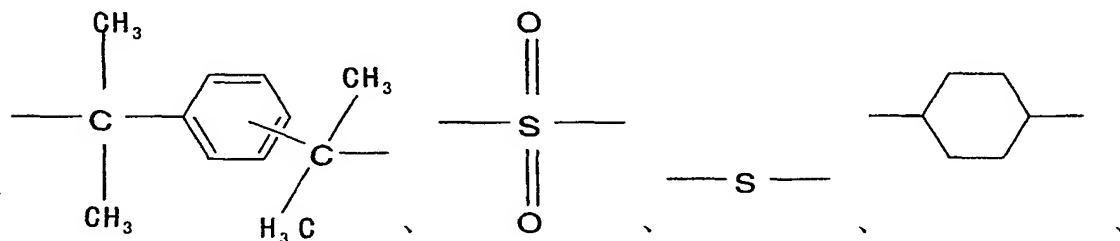
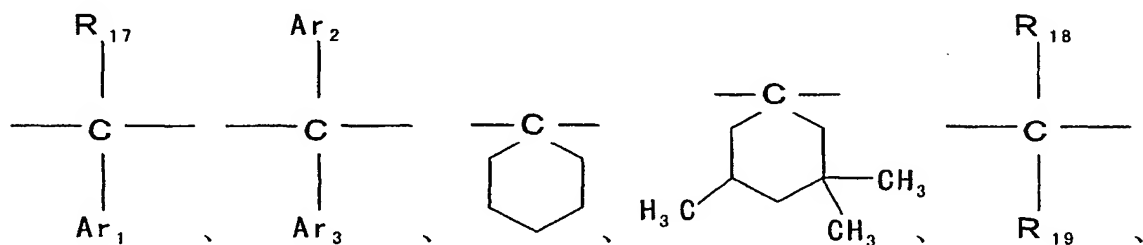


である。)

で示される繰り返し単位を10～90モル%と、下記式 (II)



(上記式 (II) において、 $\text{R}_9 \sim \text{R}_{16}$  はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子及び炭素数 1 ～ 22 の炭化水素基から選ばれる少なくとも一種であり、 $\text{Y}$  は下記式群



(ここで、 $\text{Y}$  中の  $\text{R}_{17} \sim \text{R}_{19}$ 、 $\text{R}_{21}$  及び  $\text{R}_{22}$  はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子及び炭素数 1 ～ 22 の炭化水素基から、 $\text{R}_{20}$  及び  $\text{R}_{23}$  はそれぞれ独立に炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基から選ばれ、 $\text{Ar}_1$ 、 $\text{Ar}_2$  及び  $\text{Ar}_3$  はそれぞれ独立に炭素数 6 ～ 10 のアリール基から選ばれる少なくとも一種の基である。)

で示される繰り返し単位が全体の 90 ～ 10 モル % を示すポリカーボネ

ート共重合体が挙げられる。

上記式 (I) において、 $R_1 \sim R_8$  はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子及び炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基から選ばれる。かかる炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基等のアルキル基、フェニル基等のアリール基が挙げられる。この中で、水素原子、メチル基が好ましい。

上記式 (II) において、 $R_9 \sim R_{16}$  はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子及び炭素数 1 ～ 22 の炭化水素基から選ばれる。かかる炭素数 1 ～ 22 の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基等の炭素数 1 ～ 9 のアルキル基、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基等のアリール基が挙げられる。この中で、水素原子、メチル基が好ましい。

上記式 (II) の Y において、 $R_{17} \sim R_{19}$ 、 $R_{21}$  及び  $R_{22}$  はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子及び炭素数 1 ～ 22 の炭化水素基から選ばれる少なくとも一種の基である。かかる炭化水素基については、上記したものと同じものを挙げることができる。 $R_{20}$  及び  $R_{23}$  はそれぞれ独立に炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基から選ばれ、かかる炭化水素基については、上記したものと同じものを挙げるができる。 $Ar_1$ 、 $Ar_2$  および  $Ar_3$  はそれぞれフェニル基、ナフチル基等の炭素数 6 ～ 10 のアリール基である。

本発明における透明フィルムは、フルオレン骨格を有するポリカーボネートからなるものが好ましい。このフルオレン骨格を有するポリカーボネートを用いた場合においては透明フィルムの K 値が好ましく小さく出来るが、これは主鎖が面配向しても光学的に負の成分があるため膜厚方向の屈折率があまり小さくならないためと推定される。フルオレン骨格を有するポリカーボネートの場合、フルオレン分子が大きな屈折率異方性を有して、このフルオレンの屈折率

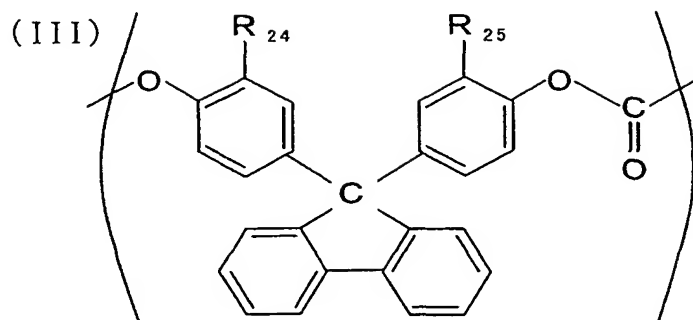
の大きい方向がポリカーボネート主鎖が面配向しても膜厚方向にも向くことにより、膜厚方向の屈折率があまり小さくならないと推定される。

このフルオレン骨格を有するポリカーボネートとしては、例えば上記式（I）で表わされる繰り返し単位と上記式（II）で表わされる繰り返し単位とからなるポリカーボネート共重合体、上記式（I）で表わされる繰り返し単位からなるポリカーボネートと上記式（II）で表わされる繰り返し単位からなるポリカーボネートとのブレンド体がよく、上記式（I）の含有率、すなわち共重合体の場合共重合組成、ブレンド体の場合ブレンド組成比は、ポリカーボネート全体の10～90モル％が好適である。かかる範囲を外れた場合には、小さい位相差値を有する位相差フィルムを均一に得ることが困難となる。上記式（I）の含有率は、ポリカーボネート全体の35～85モル％が好ましく、50～80モル％がより好ましい。

上記共重合体は、上記式（I）および（II）で表わされる繰り返し単位をそれぞれ2種類以上組み合わせたものでもよく、ブレンド体の場合も、上記繰り返し単位はそれぞれ2種類以上組み合わせてもよい。

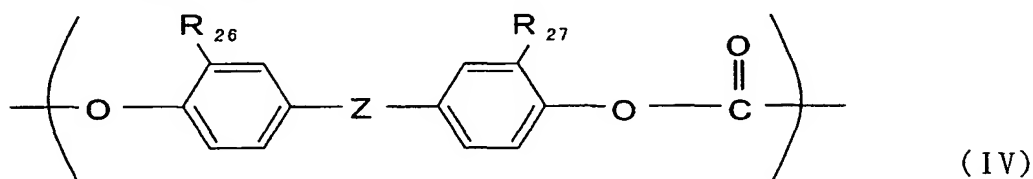
ここで上記モル比は共重合体、ブレンド体に関わらず、透明フィルムを構成するポリカーボネートバルク全体で、例えば核磁気共鳴（NMR）装置により求めることができる。

上記フルオレン骨格を有するポリカーボネートとしては、下記式



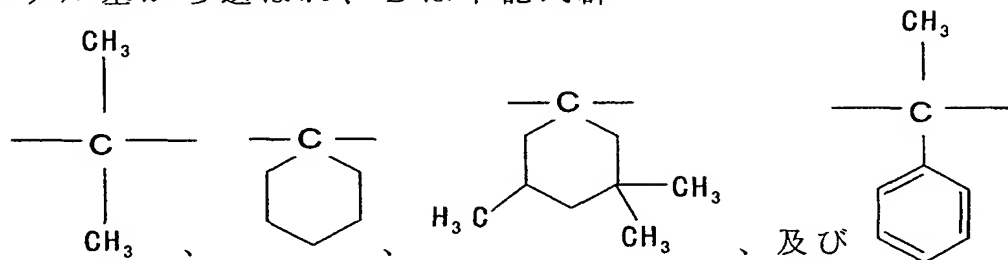
(III)

(上記式 (III) において、 $R_{24}$  及び  $R_{25}$  はそれぞれ独立に水素原子およびメチル基から選ばれる少なくとも一種である。) 示される繰り返し単位を30～85モル%と、下記式 (IV)



(IV)

(上記式 (IV) において、 $R_{26}$  及び  $R_{27}$  はそれぞれ独立に水素原子、メチル基から選ばれ、Z は下記式群



から選ばれる少なくとも一種の基である。)

が全体の70～15モル%を占めるポリカーボネート共重合体及び／またはブレンド体を用いることが特に好ましい。

繰り返し単位 (III) で  $R_{24}$ 、 $R_{25}$  はメチル基であることが好ましい。 $R_{24}$ 、 $R_{25}$  が水素原子の場合に比べて、メチル基の場合には、同じキャスト製膜方法を用いれば通常光学的異方性が小さくなるので、すなわち R、K 値を小さくすることが容易となる。詳細な原因は不明だが、分子構造の違いにより立体構造が異なるものと推定される。

上記した共重合体及び／またはブレンドポリマーは公知の方法によって製造し得る。ポリカーボネートはジヒドロキシ化合物とホスゲンとの重縮合による方法、熔融重縮合法等が好適に用いられる。ブレンドの場合は、相溶性ブレンドが好ましいが、完全に相溶しなくても成分間の屈折率を合わせれば成分間の光散乱を抑え、透明性を向上させることが可能である。

上記ポリカーボネート（共重合体）の極限粘度は0.3～2.0dl/gであることが好ましい。0.3未満では脆くなり機械的強度が保てないといった問題があり、2.0を超えると溶液粘度が上がりすぎるため溶液製膜においてダイラインの発生等の問題や、重合終了時の精製が困難になるといった問題が起こることがある。

本発明の光記録媒体用保護膜は透明であることが好ましく、したがって、上記透明フィルムはヘーズ値は3%以下、全光線透過率は測定波長380～780nmにおいて80%以上、好ましくは85%以上であることが好ましい。無色透明であることが好ましいが、JISZ-8279に記載のL\*a\*b\*表色系のうち、2度視野C光源を用いたb\*で定義するなら、1.3以下であることが好ましく、より好ましくは0.9以下である。

上記透明フィルム中には、フェニルサリチル酸、2-ヒドロキシベンゾフェノン、トリフェニルフォスフェート等の紫外線吸収剤や、色味を変えるためのブルーイング剤、酸化防止剤等が添加されていてもよい。

本発明における透明フィルムの製造方法としては、公知の熔融押出し法、溶液キャスト法等が用いられるが、膜厚むら、外観等の観点から溶液キャスト法がより好ましく用いられる。

一般に溶液キャスト製膜では、キャスト製膜時及びその後の乾燥工程において、主鎖が面配向し易い傾向にあることが分かっている

。キャスト製膜時は溶媒蒸発に伴う収縮応力によって、そして乾燥工程においては高温下において搬送による応力がかかること等により、主鎖が応力方向に配向する結果、面配向が生じると考えられる。ここでいう面配向とは正の光学異方性を有する高分子材料の場合、主鎖がフィルム表面方向に平行に配向して、膜厚方向の屈折率 ( $n_z$ ) が面内方向の屈折率 ( $n_x$ ,  $n_y$ ) に対して小さくなることを言う。その結果、同じR値ならば面配向が大きくなるほどK値は大きくなるが、従来のポリカーボネートやアモルファスポレオレフィンを用いた場合には、製造工程における面配向ゆえK値を絶対値で小さくすることが困難であった。しかし、本発明の高分子材料を用いた場合においてはK値が小さくすることが可能であることを確認したが、これは主鎖が面配向しても光学的に負の成分があるため膜厚方向の屈折率があまり小さくならないためと考えられる。特にフルオレン骨格を有するポリカーボネートの場合、フルオレン分子が大きな屈折率異方性を有していると考えられ、このフルオレンの屈折率の大きい方向がポリカーボネート主鎖が面配向しても膜厚方向にも向くことにより、膜厚方向の屈折率があまり小さくならないと推定される。

なお、光学異方性については、射出成型により発現する光学的異方性と、前記した溶液キャスト製膜により発現する光学的異方性とは、発現の機構が全く異なると考えられる。すなわち、射出成型において光学的異方性が小さくなるような好適なポリマー材料を、溶液キャスト製膜によって成型したとしても必ずしも光学的異方性は小さくならない。すなわち、光学的異方性を小さくするためにはフィルム作製方法も考えて、ポリマー材料の設計をすることが好ましい。ちなみに、射出成型方法では膜厚が200  $\mu$ m以下であり、かつ膜厚むらの少ない透明フィルムを作製することは困難である。

溶液キャスト法における溶剤としては、メチレンクロライド、ジオキソラン等が好適が用いられる。残留メチクロ量としては0.5重量%以下が好ましく、より好ましくは0.3重量%以下、さらに好ましくは0.1重量%以下である。このような方法により得られたフィルムは必要に応じて一軸方向または二軸方向に延伸して所望の位相差を与えてもよい。

また、上記透明フィルム中には可塑剤等の添加剤を含有することができる。該添加剤は、本発明の光記録媒体用保護膜の位相差波長分散を変化させ得るが、添加量は、ポリマー固形分対比10wt%以下が好ましく、3wt%以下がより好ましい。

光記録媒体用保護膜として用いる上記透明フィルムの膜厚としては、5  $\mu\text{m}$  から200  $\mu\text{m}$  であることが好ましい。この膜厚は光記録媒体において用いるレーザー光の波長や前述のレンズのNA等により決定される。

保護膜の膜厚のむら（バラツキ）は、好ましくは1.5  $\mu\text{m}$  以下、さらに好ましくは1  $\mu\text{m}$  以下、最も好ましくは0.6  $\mu\text{m}$  以下である。保護膜の膜厚むらの測定方法は実施例に記載した方法によるものとする。膜厚むらはできる限り無いほうが好ましく、膜厚むらが2  $\mu\text{m}$  を越える場合には、レーザー光の屈折の関係で情報記録層上においてレーザー光の焦点がぼやけたり、はずれることにより、記録または再生のエラーが発生する等の問題が生じる場合がある。

また本発明における透明フィルムは、表面の硬度も高いことが特徴である。本発明では、（株）エリオニクス社製のENT-1100を用い、後述の測定方法により評価した。なお、使用する圧子の磨耗状況などによっては硬さにばらつきが生じる可能性がある。従って、硬さを測定する前にはあらかじめ一定の硬さを示すもの、例えば単結晶のシリコンウェハーなどを用いて、測定値が常に一定で



あることを確認する必要がある。特に、測定条件として後述の測定荷重以外で行った場合、圧子の先端形状の違いにより同一サンプルでも測定値にバラツキが見られるため、測定に際しては可能な限りその測定方法に準拠した方法で測定、比較することが好ましい。

本発明によれば、光学フィルムの硬さが $16\text{kg}/\text{mm}^2$ 以上を満たすことにより、特に耐擦傷性に優れた光学フィルムを得ることが出来る。好ましくは $18\text{kg}/\text{mm}^2$ 以上、より好ましくは $20\text{kg}/\text{mm}^2$ 以上である。

一般に光学異方性を持ったフィルムには一般に斜めからの入射光に対しては、正面入射光と比較して異なる位相差値を与えることが知られている。本発明では、透明フィルムの三次元屈折率を、 $n_x$ 、 $n_y$ 、 $n_z$ 、で表し、それぞれの定義は、

$n_x$ ：透明フィルム面内における主配向方向の屈折率

$n_y$ ：透明フィルム面内における主配向方向に直交する方位の屈折率

$n_z$ ：透明フィルム表面の法線方向の屈折率

とする。ここで、主配向方向とは例えばフィルムの流れ方向を意味しており、化学構造的には高分子主鎖の配向方向を指す。 $n_x > n_z$ のときを光学異方性が正、 $n_x < n_z$ のときを光学異方性が負であるところでは呼ぶ。この三次元屈折率は、透明フィルムに偏光を入射して得られる出射光の偏光状態を解析する手法である偏光解析法により測定されるが、本発明では透明フィルムの光学異方性を屈折率楕円体と見なして公知の屈折率楕円体の式により求める方法によりこの三次元屈折率を求める。この三次元屈折率は使用する光源の波長依存性があるので、使用する光源波長で定義することが好ましい。この三次元屈折率を用いて光学異方性を表記する方法として下記式（13）

$$N_z = (n_x - n_z) / (n_x - n_y) \quad (13)$$

があるが、これを用いて三次元屈折率を定義するならば、 $N_z$  が0.3～1.5の範囲にあるとき、非常に位相差値の入射角依存性小さくなる。 $N_z$  が好ましくは0.4～1.1の間で、特に $N_z = 0.5$ のときは位相差値の入射角依存性が実質的に無くなり、どの角度から光が入っても同じ位相差値を与える。

なお、上記定義によれば、本発明における透明フィルムにおいて、正の光学異方性を有する透明フィルムの遅相軸の屈折率は $n_x$ 、進相軸の屈折率は $n_y$ となる。

光記録媒体用保護膜として用いられる透明フィルムの位相差を短波長ほど小さくするためには、先述の通り特定の化学構造を有することが重要であり、位相差波長分散はかなりの部分がその化学構造で決まるが、添加剤、延伸条件、ブレンド状態、分子量等によっても変動することに留意されるべきである。

本発明によれば、上記の透明フィルムは位相差が小さく、耐熱性、耐久性、機械的強度特性に優れており、光記録媒体の情報記録層における保護膜として用いることにより、信頼性が高く高密度記録が可能な光記録媒体を提供することができる。

かかる透明フィルムは光記録媒体用の保護膜として、記録層上や基板上や他の層の上に、公知のアクリル系等の粘着剤、接着剤等を用いて接着により配置することができる。

本発明の光記録媒体用保護膜を用いてなる光記録媒体の例を図1～3に記すがこれらに限定されるものではない。なお、いずれも書き込み、読み出し光は保護膜側から入射される。

本発明の保護膜は、その上下の一方あるいは両方に情報記録層を設けても良く、また、記録媒体の最表面に保護膜が設置される場合には、該保護膜の上に硬度改善の為のハードコート層や反射防止層

等を設置しても良い。ハードコート層としては公知のアクリル系、エポキシ系樹脂等が用いられるがこれらに限定されるものではない。さらに、本発明の保護膜は1つの光記録媒体に対して透明フィルムを1枚のみ用いるだけではなく、複数枚用いても良い。複数枚用いることにより、情報記録層を多層化することが可能で記録容量を飛躍的に向上させることが可能となる。

#### 図面の簡単な説明

図1は従来の光記録媒体の概略断面図である。

図2は、本発明の光記録媒体用保護膜を用いた膜面入射光記録媒体の一例の概略断面図である。

図3は本発明の光記録媒体用保護膜を用いた膜面入射光記録媒体の一例の概略断面図である。

図4は本発明の光記録媒体用保護膜を用いた膜面入射光記録媒体の一例の概略断面図である。

図5は表1の計算例1に対応する二成分ブレンド高分子の複屈折の波長分散と体積分率 $\phi A$ の関係のグラフである。

図6は表1の計算例2に対応する二成分ブレンド高分子の複屈折の波長分散と体積分率 $\phi A$ の関係のグラフである。

図7は表1の計算例3に対応する二成分ブレンド高分子の複屈折の波長分散と体積分率 $\phi A$ の関係のグラフである。

図8は表1の計算例4に対応する二成分ブレンド高分子の複屈折の波長分散と体積分率 $\phi A$ の関係のグラフである。

図9はポリスチレンとポリフェニレンオキサイドのブレンドにおけるポリフェニレンオキサイドの体積分率と $R(450)/R(550)$ の関係のグラフ(実測値)である。

図10はポリスチレンとポリフェニレンオキサイドのブレンドにお

けるポリフェニレンオキサイドの体積分率と  $R(450)/R(550)$  の関係のグラフ（計算値）である。

## 実施例

以下に実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

### （評価法）

本明細書中に記載の材料特性値等は以下の評価法によって得られたものである。

#### （１）位相差値（ $R = \Delta n \cdot d$ （nm））、K 値の測定

光記録媒体用保護膜の複屈折  $\Delta n$  と膜厚  $d$  の積である位相差  $R$  値及び  $N_z$  は、分光エリプソメータ（日本分光（株）製『M150』）により測定した。 $R$  値は入射光線とフィルム表面が直交する状態で測定した。また、 $K$  値（nm）は入射光線とフィルム表面の角度を変えることにより、各角度での位相差値を測定し、公知の屈折率楕円体の式でカーブフィッティングすることにより三次元屈折率である  $n_x$ 、 $n_y$ 、 $n_z$  を求め、下記式（14）に代入することにより求めた。

$$K = (n_z - (n_x + n_y) / 2) * d \quad (14)$$

#### （２）吸水率の測定

乾燥させたフィルムの状態で膜厚を  $130 \pm 50 \mu m$  とした以外は、JIS K 7209 記載の『プラスチックの吸水率及び沸騰吸水率試験方法』に準拠して測定した。試験片の大きさは  $50mm$  正方形で、水温  $25^\circ C$ 、24 時間サンプルを浸水させた後、重量変化を測定した。いわゆる飽和吸水量であり単位は % である。

#### （３）高分子のガラス転移点温度（ $T_g$ ）の測定

DSC（TA Instruments 社製の『DSC2920 Modulated DSC』）により測定した。フィルム成形後ではなく、樹脂重合後、フレークスまた

はチップの状態で測定した。

#### (4) フィルム膜厚測定

電子マイクロ（アンリツ社製）で測定した。

#### (5) 膜厚むらの測定

アンリツ（株）製フィルムシックネステスターKG601Aを用いて連続測定した。測定フィルムのサンプリングは以下のように行った。フィルムの巻き取り方向に5cm間隔で全幅分のサンプルを連続してフィルム巻き取り方向に垂直に長く短冊状に10枚（フィルムの巻き取り方向に合計50cm）を切り出した。このそれぞれのサンプルの厚み分布を上記フィルムシックネステスターで測定した。フィルム膜厚とはこれらの平均値を示し、厚み斑とは厚みの最大値と最小値との差（厚みの範囲）を上記10枚のフィルムについて求め、この内から厚みの範囲が最大のものを指す。

#### (6) 高分子共重合比の測定

プロトンNMR（日本電子社製『JNM-alpha600』）により測定した。特にビスフェノールAとビスクレゾールフルオレンの共重合体の場合には、溶媒として重ベンゼンを用い、それぞれのメチル基のプロトン強度比から算出した。

#### (7) 透過率の測定

分光光度計（日立製作所製『U-3500』）を用いた。測定波長は380～780nmとしたが、実施例では測定波長550nmに代表させて記載した。

#### (8) 硬さの測定

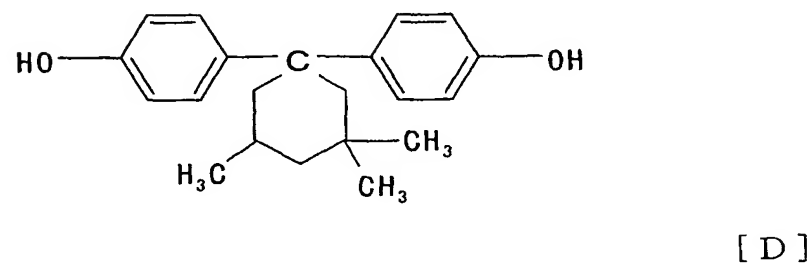
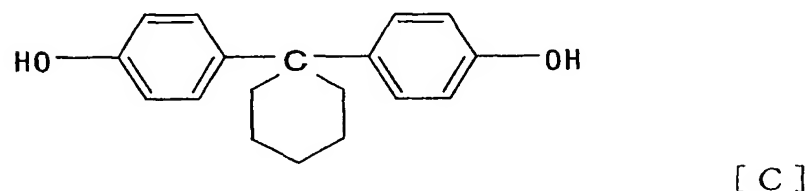
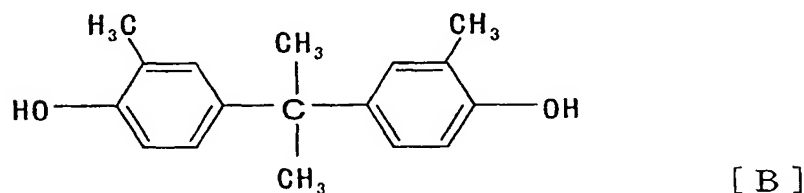
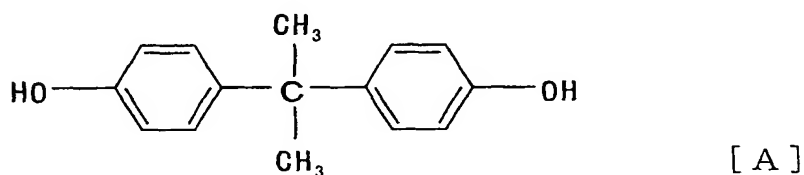
（株）エリオニクス社製の超微小硬度測定装置、ENT-1100を用いてフィルムの硬さを測定した。測定条件は最大荷重50mgf、データ取り込みステップ0.2mgf、データ取り込み間隔40msec、最大荷重到達時荷重保持時間1sec、使用圧子は先端部がダイヤモンド

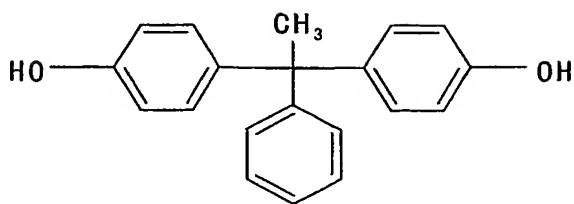
ドからなる三角錐（ $115^\circ$ ）、各荷重につき5回連続測定を行なった時の平均であり、サンプルは金属の試料台に東亜合成（株）社製瞬間接着剤、商品名『アロンアルファ（201）』で固定し、 $25^\circ\text{C}$ の雰囲気下で24時間放置した後、測定を行なうものである。硬さは、下記式（2）で与えられる値である。

$$\text{硬さ (kg/mm}^2\text{)} = 3.7926 \times 10^{-2} \times \text{最大荷重} / (\text{最大変位量})^2 \quad (2)$$

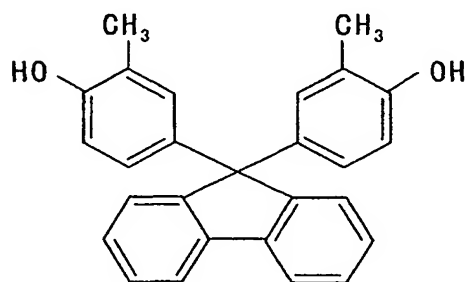
（なお、単位は最大荷重はmg、最大変位量は $\mu\text{m}$ である。）

また、以下の実施例、比較例で用いたポリカーボネートのモノマー構造を以下に記す。





[ E ]



[ F ]

## [実施例 1]

攪拌機、温度計及び還流冷却器を備えた反応槽に水酸化ナトリウム水溶液及びイオン交換水を仕込み、これに上記構造を有するモノマー [A] と [F] を表 2 のモル比で溶解させ、少量のヒドロサルファイトを加えた。次にこれに塩化メチレンを加え、20℃でホスゲンを用いて約60分かけて吹き込んだ。さらに、P-tert-ブチルフェノールを加えて乳化させた後、トリエチルアミンを加えて30℃で約3時間攪拌して反応を終了させた。反応終了後有機相分取し、塩化メチレンを蒸発させてポリカーボネート共重合体を得た。得られた共重合体の組成比はモノマー仕込み量比とほぼ同様であった。

この共重合体をメチレンクロライドに溶解させ、固形分濃度20重量%のドープ溶液を作製した。このドープ溶液からキャストフィルムを作製し透明フィルムを得た。なお、フィルムの厚さむらは1 μmであった。

表 2 に測定結果をまとめる。このフィルムは、R 値、K 値ともに小さく、また、1 m 幅のフィルムで幅方向を測定して R (550) の

ばらつきの範囲は $\pm 0.5\text{nm}$ であった。測定波長 $380\sim 780\text{nm}$ において短波長ほど位相差が小さくなり、かつ、屈折率異方性は正であることを確認した。光記録媒体用保護膜として好適であることが分かった。

上記ポリカーボネートフィルムに液状光硬化性樹脂を $2\mu\text{m}$ コーティングしてディスク状に打ち抜き、さらに液状光硬化性樹脂を接着剤として厚さ $1.2\text{mm}$ の光ディスク支持基板と貼り合わせ、膜面入射方式の高密度光記録媒体を作製した。

この高密度光記録媒体は、開口数が $0.85$ の如く大きい場合にも、エラーが少なく良好な特性を有していることが分かった。

#### [実施例 2]

表 2 記載のモノマーを使った以外は実施例 1 と同様の方法にてポリカーボネート共重合体を得た。得られた共重合体の組成比はモノマー仕込み量比とほぼ同様であった。実施例 1 と同様に製膜し透明フィルムを得た。表 2 に測定結果をまとめる。また測定波長 $380\sim 780\text{nm}$ において R 値, K 値ともに小さく、短波長ほど位相差が小さくなりかつ、屈折率異方性は正であることを確認した。膜面入射方式光記録媒体用保護膜として好適であることが分かった。

#### [実施例 3]

表 2 記載のモノマーを使った以外は実施例 1 と同様の方法にてポリカーボネート共重合体を得た。得られた共重合体の組成比はモノマー仕込み量比とほぼ同様であった。実施例 1 と同様に製膜し透明フィルムを得た。表 2 に測定結果をまとめる。また測定波長 $380\sim 780\text{nm}$ において R 値, K 値ともに小さく、短波長ほど位相差が小さくなりかつ、屈折率異方性は正であることを確認した。膜面入射方式光記録媒体用保護膜として好適であることが分かった。

#### [実施例 4]



表 2 記載のモノマーを使った以外は実施例 1 と同様の方法にてポリカーボネート共重合体を得た。得られた共重合体の組成比はモノマー仕込み量比とほぼ同様であった。実施例 1 と同様に製膜し透明フィルムを得た。表 2 に測定結果をまとめる。また測定波長 380～780nm において R 値，K 値ともに小さく、短波長ほど位相差が小さくなりかつ、屈折率異方性は正であることを確認した。膜面入射方式光記録媒体用保護膜として好適であることが分かった。

[実施例 5]

表 2 記載のモノマーを使った以外は実施例 1 と同様の方法にてポリカーボネート共重合体を得た。得られた共重合体の組成比はモノマー仕込み量比とほぼ同様であった。実施例 1 と同様に製膜し透明フィルムを得た。表 2 に測定結果をまとめる。また測定波長 380～780nm において R 値，K 値ともに小さく、短波長ほど位相差が小さくなりかつ、屈折率異方性は正であることを確認した。膜面入射方式光記録媒体用保護膜として好適であることが分かった。

[実施例 6]

表 2 記載のモノマーを使った以外は実施例 1 と同様の方法にてポリカーボネート共重合体を得た。得られた共重合体の組成比はモノマー仕込み量比とほぼ同様であった。実施例 1 と同様に製膜し透明フィルムを得た。表 2 に測定結果をまとめる。また測定波長 380～780nm において R 値，K 値ともに小さく、短波長ほど位相差が小さくなりかつ、屈折率異方性は正であることを確認した。膜面入射方式光記録媒体用保護膜として好適であることが分かった。

[実施例 7]

負の屈折率異方性を有する高分子としてポリスチレン（和光純薬工業（株））、正の屈折率異方性を有する高分子としてポリフェニレンオキサイド（和光純薬工業（株）製ポリ（2，6－ジメチルー

1, 4-フェニレンオキサイド) を、それぞれ70, 30重量%の比率でクロロホルムに溶解させ、固形分濃度18重量%のドープ溶液を作製した。このドープ溶液からキャストフィルムを作製し透明フィルムを得た。

表2に光学特性測定結果をまとめる。このフィルムは、特定波長380~780nmにおいてR値, K値ともに小さく、短波長ほど位相差が小さくなりかつ、屈折率異方性は負であることを確認した。短波長レーザーを装備した膜面入射方式光記録装置における光記録媒体用保護膜として好適であることが分かった。

参考として、ポリスチレン、ポリフェニレンオキサイドのブレンド比率を変えた際の複屈折波長分散係数とポリフェニレンオキサイドの体積分率との関係を図9に記す。ポリフェニレンオキサイドの少ない領域では、光学異方性は負であり、複屈折波長分散係数が1より小さくなる領域が存在することが分かる。一方、ポリフェニレンオキサイドの多い屈折率異方性が正の領域ではその値は1より大きい。

次に、上記式 (iii) を用いて計算した図9のような体積分率と複屈折波長分散係数との関係を図10に記す。図10はポリスチレン、ポリフェニレンオキサイドの波長550nmにおける固有複屈折をそれぞれ、-0.10, 0.21 (D. Lefebvre, B. jasse and L. Monnerie, Polymer 23 706-709 (1982) を参考)、また、それぞれのR (450) / R (550) の値を、1.06, 1.15として計算した。図9と図10の一致は良いといえる。ポリスチレン、ポリフェニレンオキサイドの密度はそれぞれ、1.047, 1.060 g / cm<sup>3</sup>とした。

#### [実施例8]

表2記載のモノマーを使った以外は実施例1と同様の方法にてポリカーボネート共重合体を得た。得られた共重合体の組成比はモノ

マー仕込み量比とほぼ同様であった。実施例 1 と同様に製膜し透明フィルムを得た。表 2 に測定結果をまとめる。また測定波長 380～780nm において R 値，K 値ともに小さく、短波長ほど位相差が小さくなりかつ、屈折率異方性は正であることを確認した。膜面入射方式光記録媒体用保護膜として好適であることが分かった。

表 2

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
モノマー 1 構造 (仕込み量モル%)	[A] (32)	[A] (40)	[B] (59)	[C] (35)	[D] (34)	[E] (50)	-	[A] (41)
モノマー 2 構造 (仕込み量モル%)	[F] (68)	[F] (60)	[F] (41)	[F] (65)	[F] (66)	[F] (50)	-	[F] (59)
R (400)(nm)	2.1	6.1	4.1	5.2	4.8	7.4	-9.2	0.4
R (450)(nm)	3.6	6.6	5.6	7.0	5.8	10.9	-11.9	0.5
R (550)(nm)	4.7	7.2	7.0	8.9	6.7	13.9	-13.7	0.5
R (650)(nm)	5.2	7.2	7.5	9.7	7.7	15.1	-14.5	0.4
R (450)/R (550)	0.759	0.916	0.793	0.790	0.858	0.784	0.759	1
R (650)/R (550)	1.099	1.006	1.071	1.090	1.142	1.086	1.099	0.8
K (400)(nm)	-3.1	-6.8	-5.0	-3.1	-5.1	-4.9	-10.1	-10.9
K (450)(nm)	-4.0	-7.1	-5.3	-3.8	-5.5	-5.5	-9.3	-11.5
K (550)(nm)	-5.3	-7.2	-6.8	-4.4	-6.7	-6.8	-12.3	-12.1
K (650)(nm)	-5.8	-7.3	-7.6	-4.8	-7.8	-7.6	-13.4	-12.5
K (450)/K (550)	0.757	0.958	0.779	0.864	0.821	0.809	0.757	0.950
K (650)/K (550)	1.086	1.014	1.118	1.091	1.164	1.118	1.086	1.033
膜厚 (μm)	70	50	80	101	71	91	75	95
ガラス転移点温度 (°C)	227	220	192	233	248	230	134	219
吸水率 (重量%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2
透過率 550nm	90	90	90	90	90	90	91	90
硬さ (kg/mm <sup>2</sup> )	24	22	20	25	25	23	-	22

### [比較例 1]

市販のビスフェノール A とホスゲンの重縮合からなるポリカーボネート（帝人化成製『パンライト C1400』）を用いて、実施例 1 と同様に製膜しフィルムを得た。表 3 に測定結果をまとめる。なお、

フィルムの表面硬さは $15\text{kg}/\text{mm}^2$ であった。K値が負に大きく、また、測定波長が短波長ほど位相差が大きく、短波長レーザーを装備した膜面入射方式光記録装置における光記録媒体用保護膜としては好ましくないことが分かった。

[比較例 2]

ノルボルネン樹脂（JSR製『ARTON』）を用いて、実施例 1 と同様に製膜した。表 3 に測定結果をまとめる。K値が負に大きく、また、測定波長が短波長ほど位相差が大きく、膜面入射方式光記録媒体用保護膜としては好ましくないことが分かった。

表 3

	比較例 1	比較例 2
R (450)(nm)	14.8	10.2
R (550)(nm)	13.7	10.1
R (650)(nm)	13.2	9.9
R (450)/R (550)	1.080	1.010
R (650)/R (550)	0.960	0.990
K (450)(nm)	-85.7	-53.7
K (550)(nm)	-80.1	-53.1
K (650)(nm)	-79.0	-52.7
K (450)/K (550)	1.07	1.01
K (650)/K (550)	0.986	0.99
延伸後膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	90	75

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明により熱可塑性樹脂からなる透明フィルム 1 枚で膜面入射方式光記録媒体用保護膜に必要な物性値とともに三次元的に光学異方性が小さい、好ましくは位相差が短波長ほど小さい光記録媒体用保護膜を量産性良く提供することが出来るので、これを光記録媒体に用いることにより例えば記録密度の高い膜面入射の記録媒体が実現できる。

## 請 求 の 範 囲

1. 熱可塑性樹脂からなる1枚の透明フィルムからなる保護膜であって、ガラス転移点温度が120℃以上であり、吸水率が1重量%以下であり、かつ波長550nmにおける位相差が下記式(1)および(2)を同時に満たすことを特徴とする光記録媒体用保護膜。

$$|R(550)| \leq 15\text{nm} \quad (1)$$

$$|K(550)| \leq 40\text{nm} \quad (2)$$

(上記式中、R(550)は波長550nmにおける透明フィルムの面内位相差であり、K(550)は波長550nmにおける透明フィルムの $K = [n_z - (n_x + n_y) / 2] \times d$ (式中、 $n_x$ ,  $n_y$ ,  $n_z$ は透明フィルムの三次元屈折率でそれぞれx軸、y軸、z軸方向の屈折率であり、dは透明フィルムの厚さである。)で計算される値である。)

2. 波長450nm, 550nmにおける位相差が、さらに、(A)下記式(3)(4)を同時に満たす、(B)下記式(3)を満たす、または(C)下記式(4)を満たす請求項1に記載の光記録媒体用保護膜。

$$R(450) / R(550) < 1 \quad (3)$$

$$K(450) / K(550) < 1 \quad (4)$$

(上記式中、R(450)及びR(550)はそれぞれ波長450nm及び550nmにおける透明フィルムの面内位相差であり、K(450)及びK(550)はそれぞれ波長450nm及び550nmにおける透明フィルムの $K = [n_z - (n_x + n_y) / 2] \times d$ (式中、 $n_x$ ,  $n_y$ ,  $n_z$ は透明フィルムの三次元屈折率でそれぞれx軸、y軸、z軸方向の屈折率であり、dは透明フィルムの厚さである。)で計算される値である。)

3. 波長380~550nmにおいて透明フィルムの面内位相差が短波長ほど小さい請求項2記載の光記録媒体用保護膜。

4. (1) 正の屈折率異方性を有する高分子のモノマー単位（以下、第1のモノマー単位という。）と負の屈折率異方性を有する高分子のモノマー単位（以下、第2のモノマー単位という。）とを含む高分子から構成されるフィルムであって、

(2) 該第1のモノマー単位に基づく高分子の  $R(450)/R(550)$  は、該第2のモノマー単位に基づく高分子の  $R(450)/R(550)$  よりも小さく、かつ

(3) 正の屈折率異方性を有する、  
透明フィルムからなる請求項1に記載の光記録媒体用保護膜。

5. (1) 正の屈折率異方性を有する高分子を形成するモノマー単位（以下、第1のモノマー単位という。）と負の屈折率異方性を有する高分子を形成するモノマー単位（以下、第2のモノマー単位という。）とを含む高分子から構成されるフィルムであって、

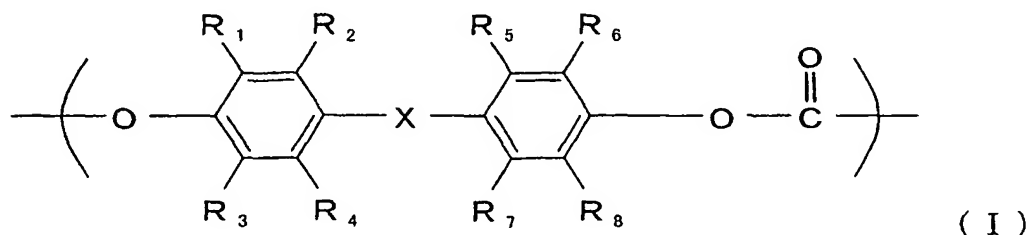
(2) 該第1のモノマー単位に基づく高分子の  $R(450)/R(550)$  は、該第2のモノマー単位に基づく高分子の  $R(450)/R(550)$  よりも大きく、かつ

(3) 負の屈折率異方性を有する、  
透明フィルムからなる請求項1に記載の光記録媒体用保護膜。

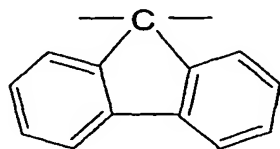
6. 透明フィルムの膜厚のむらが  $1.5 \mu\text{m}$  以下である請求項1に記載の光記録媒体用保護膜。

7. 前記透明フィルムがフルオレン骨格を有するポリカーボネートを含む請求項1に記載の光記録媒体用保護膜。

8. 透明フィルムが、下記式 (I)

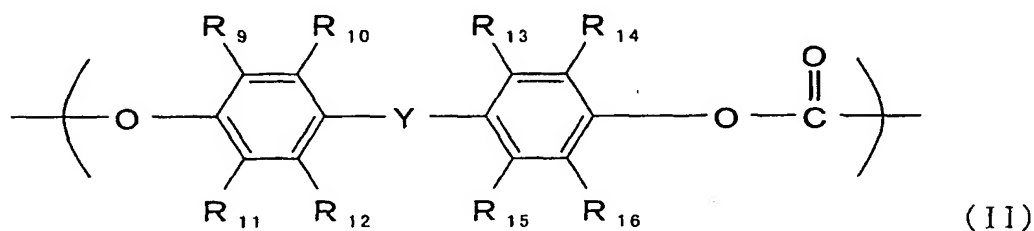


(上記式 (I) において、 $R_1 \sim R_8$  はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子及び炭素数 1 ～ 6 の炭化水素基からなる群から選ばれる少なくとも一種の基であり、 $X$  は

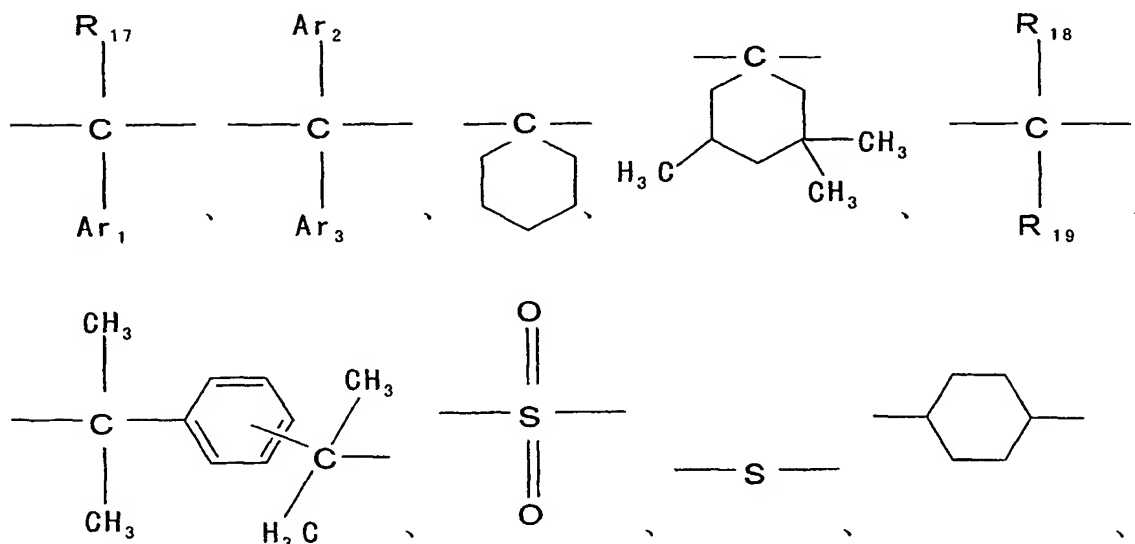


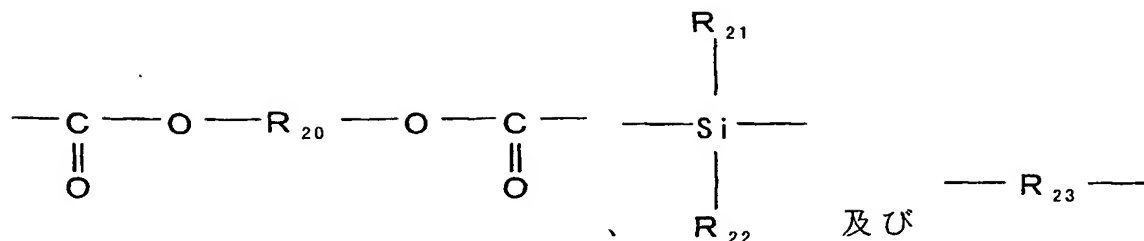
である。)

で示される繰り返し単位を 10 ～ 90 モル % と、下記式 (II)



(上記式 (II) において、 $R_9 \sim R_{16}$  はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子及び炭素数 1 ～ 22 の炭化水素基からなる群から選ばれる少なくとも一種の基であり、 $Y$  は下記式群

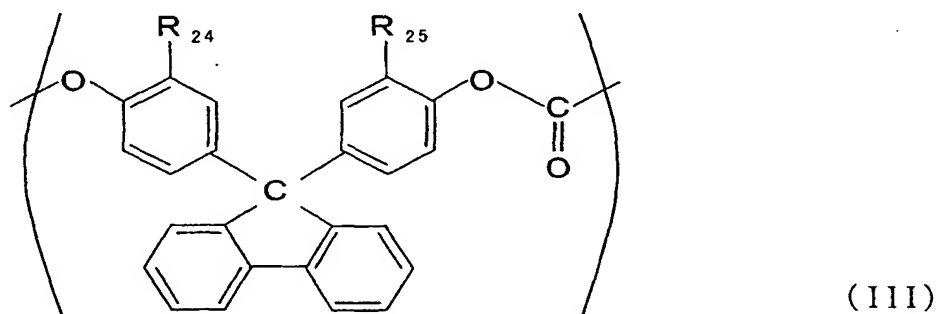




(ここで、 $R_{17} \sim R_{19}$ ,  $R_{21}$ ,  $R_{22}$  はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子及び炭素数 1 ～ 22 の炭化水素基から選ばれ、 $R_{20}$  及び  $R_{23}$  はそれぞれ独立に炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基から選ばれ、 $Ar_1$ ,  $Ar_2$  及び  $Ar_3$  はそれぞれ独立に炭素数 6 ～ 10 のアリール基から選ばれる。)

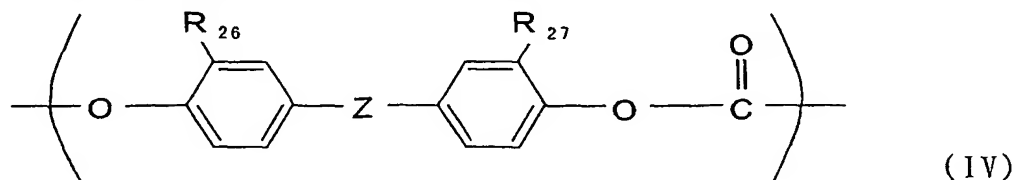
で示される繰り返し単位が全体の 90 ～ 10 モル % を占めるポリカーボネート共重合体及び／またはブレンド体からなる透明フィルムであることを特徴とする請求項 6 記載の光記録媒体用保護膜。

9. 透明フィルムが、下記式 (III)



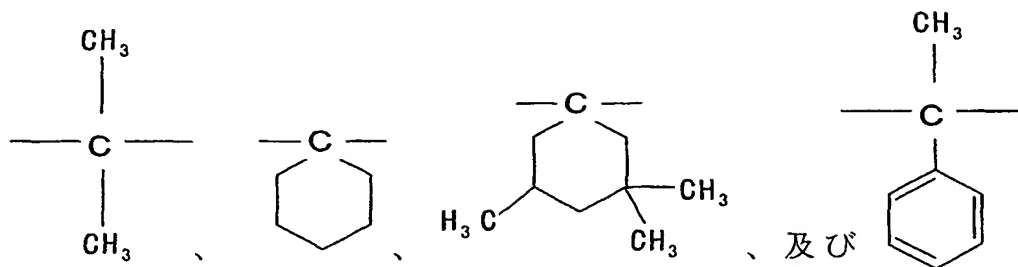
(上記式 (III) において、 $R_{24}$  及び  $R_{25}$  はそれぞれ独立に水素原子およびメチル基から選ばれる。)

で示される繰り返し単位を 30 ～ 85 モル % と、下記式 (IV)



(上記式 (IV) において  $R_{26}$  及び  $R_{27}$  はそれぞれ独立に水素原子、メチル基から選ばれ、 $Z$  は





から選ばれる。)

で示される繰り返し単位が全体の70～15モル%を占めるポリカーボネート共重合体及び／またはブレンド体からなる透明フィルムであることを特徴とする請求項7記載の光記録媒体用保護膜。

10. 前記正の屈折率異方性を有する高分子がポリ(2,6-ジメチルー1,4-フェニレンオキサイド)であり、前記負の屈折率異方性を有する高分子がポリスチレンであり、該正及び負の屈折率異方性を有する高分子の合計に基づくポリスチレンの含有割合が67重量%～75重量%である請求項5記載の光記録媒体用保護膜。

11. 透明フィルムが溶液キャスト製膜法により作製されたものであることを特徴とする請求項1に記載の光記録媒体用保護膜。

12. 透明フィルムの膜厚が5～200  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1に記載の光記録媒体用保護膜。

13. 基材上に情報記録層と保護膜を有し、前記保護膜側から光入射される光記録媒体において、該保護膜が熱可塑性樹脂からなる1枚の透明フィルムからなりかつ波長550nmにおける位相差が下記式(1)(2)を同時に満たし、ガラス転移点温度が120℃以上であり、吸水率が1重量%以下であることを特徴とする光記録媒体。

$$|R(550)| \leq 15\text{nm} \quad (1)$$

$$|K(550)| \leq 40\text{nm} \quad (2)$$

(上記式中、 $R(550)$ は波長550nmにおける透明フィルムの面内位相差であり、 $K(550)$ は波長550nmにおける透明フィルムの $K = [n_z - (n_x + n_y) / 2] \times d$ (式中、 $n_x$ ,  $n_y$ ,  $n_z$ は透明フィルムの

三次元屈折率でそれぞれ x 軸、 y 軸、 z 軸方向の屈折率であり、 d は透明フィルムの厚さである。) で計算される値である。)

14. 前記保護膜が波長450nm, 550nmにおける位相差がさらに (A) 下記式 (3) (4) を同時に満たす、 (B) 下記式 (3) を満たす、 (C) 下記式 (4) を満たす、のいずれかである請求項13記載の光記録媒体。

$$R(450) / R(550) < 1 \quad (3)$$

$$K(450) / K(550) < 1 \quad (4)$$

(上記式中、 R (450) 及び R (550) はそれぞれ波長450nm及び550 nmにおける透明フィルムの面内位相差であり、 K (450) 及び K (550) はそれぞれ波長450nm及び550nmにおける透明フィルムの  $K = [n_z - (n_x + n_y) / 2] \times d$  (式中、  $n_x$ ,  $n_y$ ,  $n_z$  は透明フィルムの三次元屈折率でそれぞれ x 軸、 y 軸、 z 軸方向の屈折率であり、 d は透明フィルムの厚さである。) で計算される値である。)

Fig.1

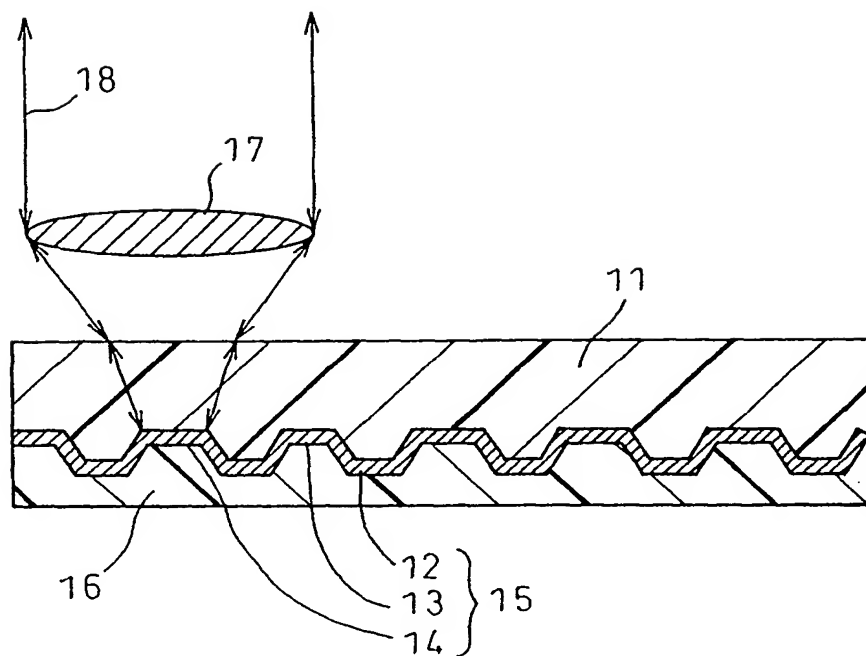


Fig.2

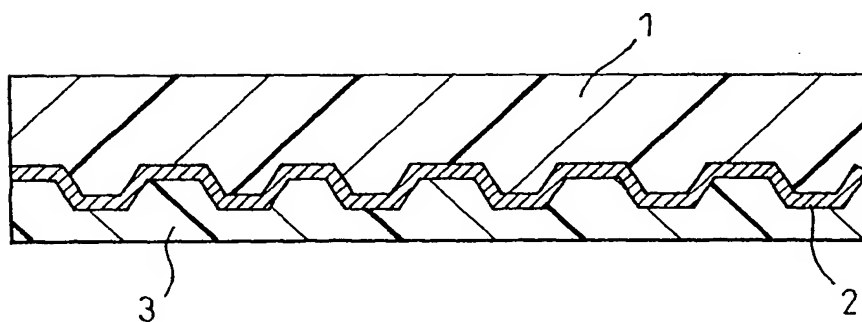


Fig.3

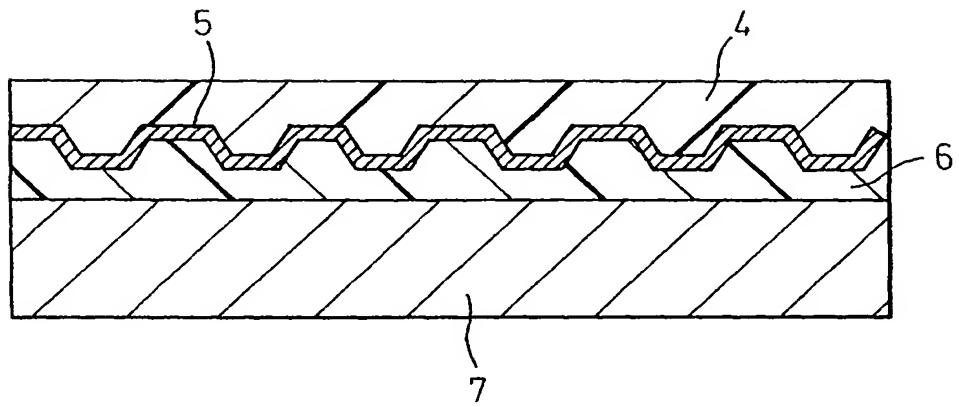


Fig.4

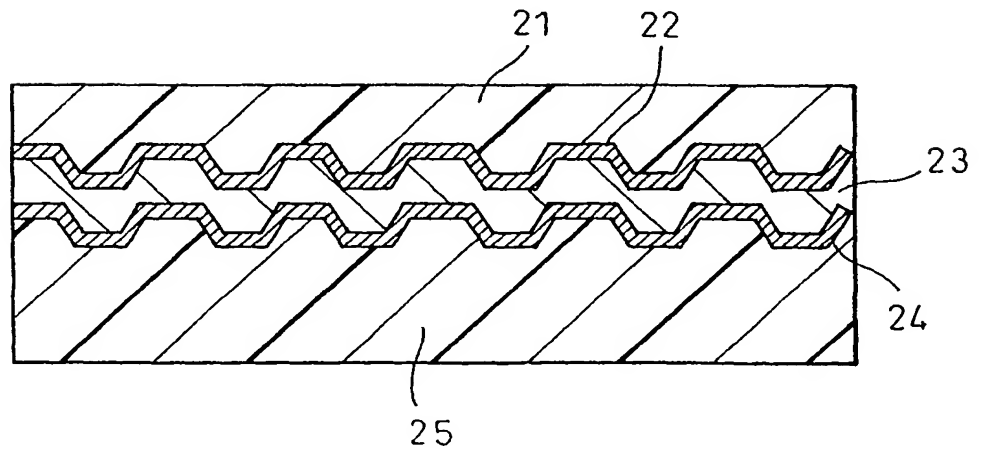


Fig. 5

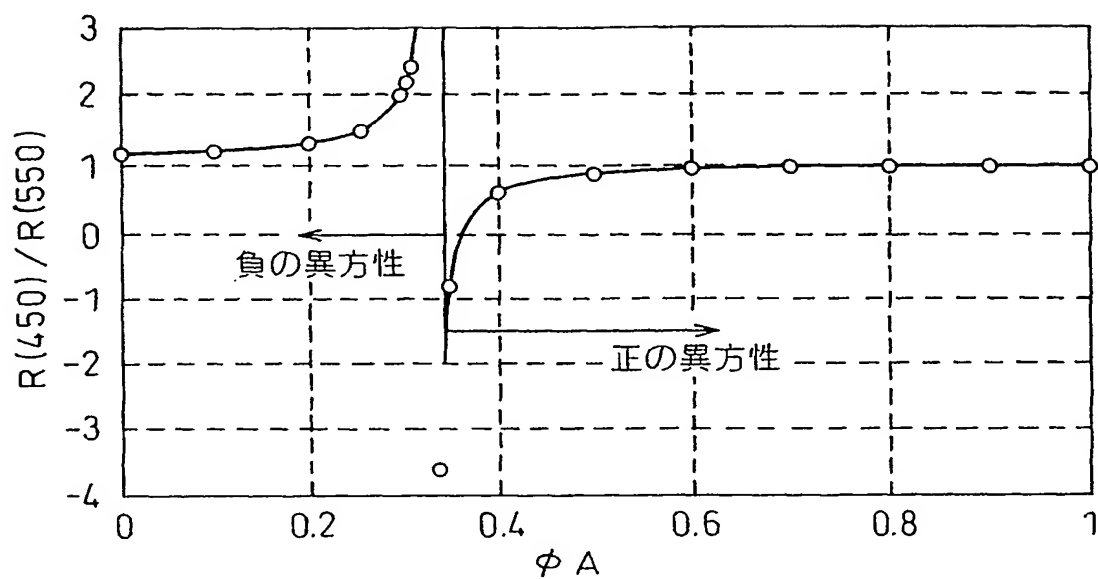


Fig. 6

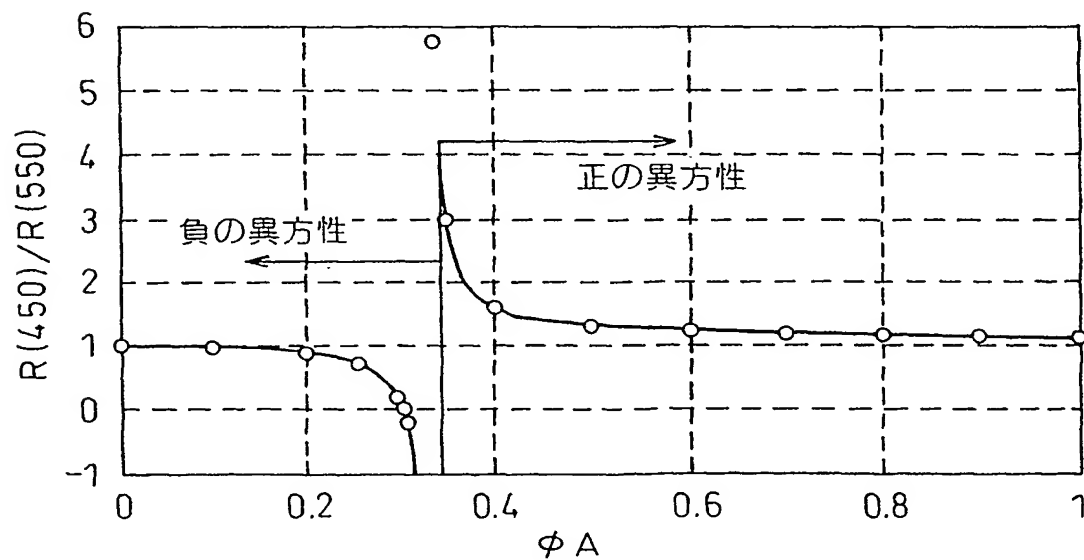


Fig. 7

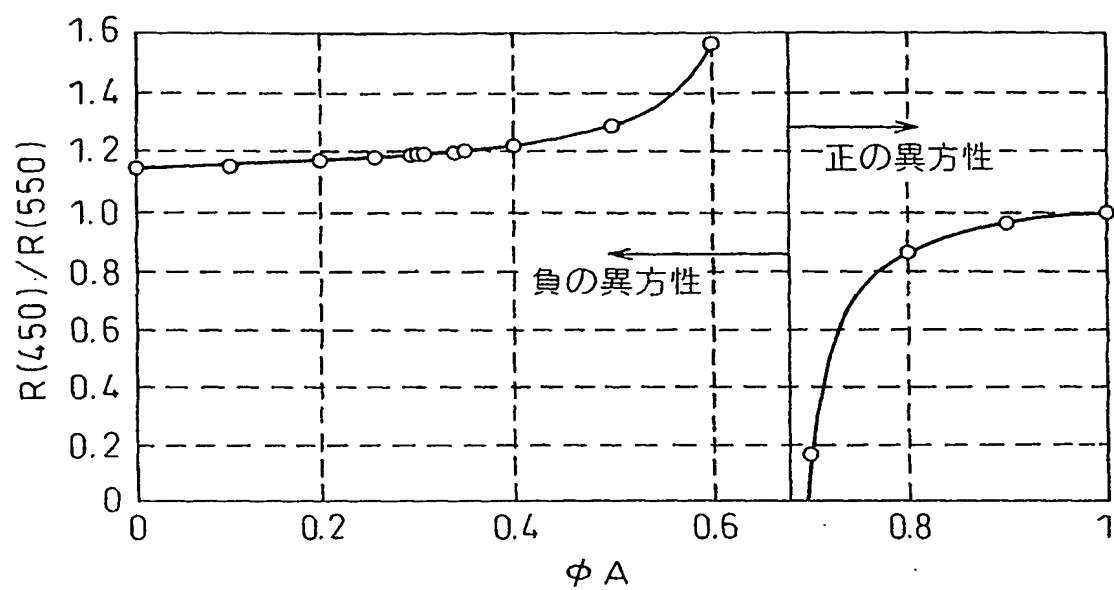


Fig. 8

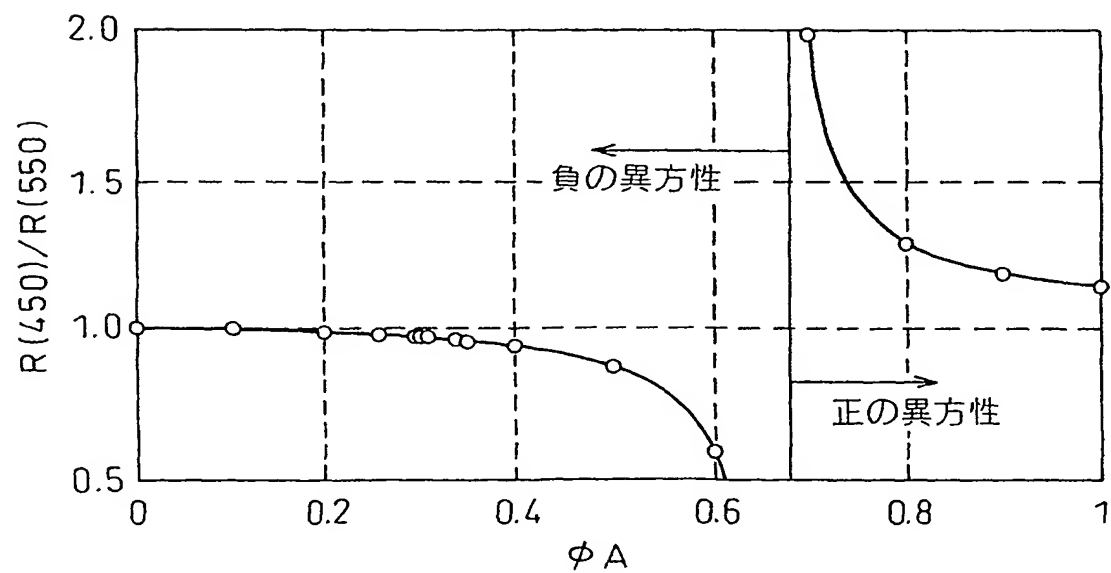


Fig.9

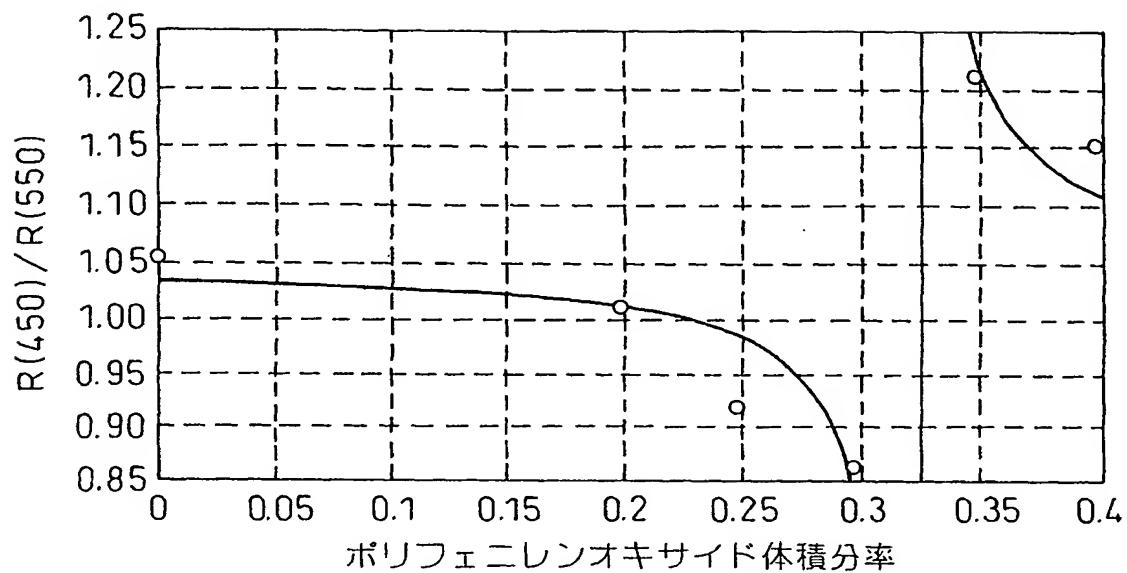
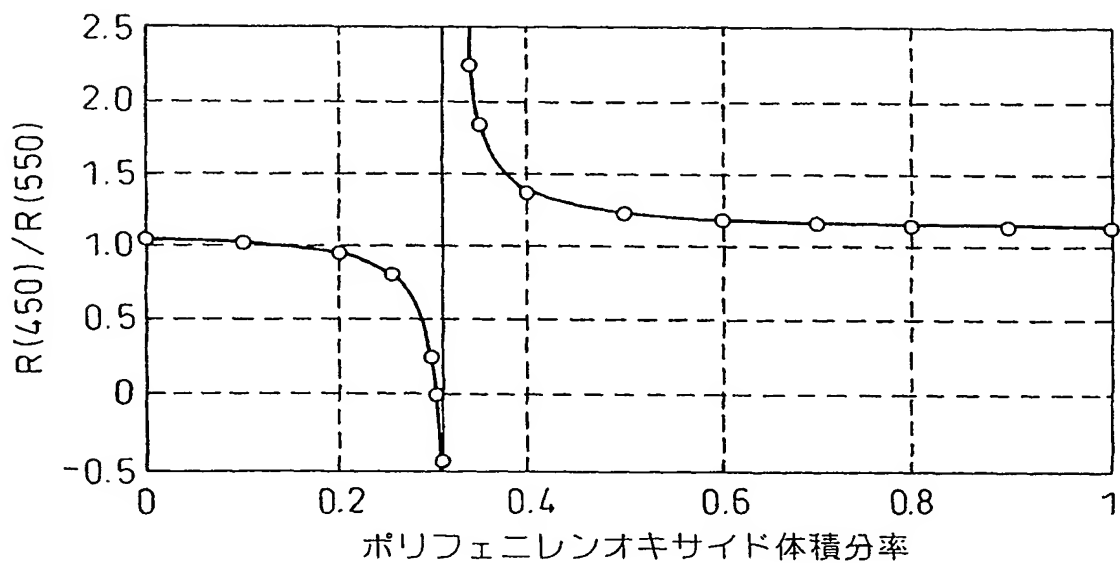


Fig.10



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02692

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> G11B7/24, C08J5/18 // C08L101:00, 69:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G11B7/24, C08J5/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO, 99/00794, A1 (Sony Corporation), 07 January, 1999 (07.01.99)	1-14
A	JP, 9-7222, A (Teijin Limited), 10 January, 1997 (10.01.97), (Family: none)	1-14
A	JP, 9-7234, A (Teijin Limited), 10 January, 1997 (10.01.97), (Family: none)	1-14
A	JP, 2774114, B2 (Daikin Industries, Ltd.), 24 April, 1998 (24.04.98), (Family: none)	1-14
A	JP, 7-256664, A (Teijin Limited), 09 October, 1995 (09.10.95), (Family: none)	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
26 June, 2001 (26.06.01)Date of mailing of the international search report  
10 July, 2001 (10.07.01)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int, Cl. 7 G11B7/24, C08J5/18 // C08L101:00, 69:00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int, Cl. 7 G11B7/24, C08J5/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO, 99/00794, A1 (ソニー株式会社) 7. 1月. 1999 (07. 01. 99)	1-14
A	JP, 9-7222, A (帝人株式会社) 10. 1月. 1997 (10. 01. 97) (ファミリーなし)	1-14
A	JP, 9-7234, A (帝人株式会社) 10. 1月. 1997 (10. 01. 97) (ファミリーなし)	1-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 06. 01

国際調査報告の発送日

10.07.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
山下 達也

5D

9645

電話番号 03-3581-1101 内線 3551

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 2774114, B2 (ダイキン工業株式会社) 24. 4月. 1998 (24. 04. 98) (ファミリーなし)	1-14
A	JP, 7-256664, A (帝人株式会社) 9. 10月. 1995 (09. 10. 95) (ファミリーなし)	1-14